

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER-New York • G. BLIX-Uppsala
C. DUVAL-Paris • F. FEIGL-Rio de Janeiro • J. HEYROVSKÝ-Praha
P. L. KIRK-Berkeley • H. LIEB-Graz • F. A. PANETH-Mainz
F. SCHNEIDER-New York • R. STREBINGER-Wien
C. L. WILSON-Belfast • M. K. ZACHERL-Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK-Ludwigshafen/Rhein • H. K. ALBER-Philadelphia
R. BELCHER-Birmingham • N. D. CHERONIS-New York
F. HECHT-Wien • W. KIRSTEN-Uppsala • A. LACOURT-Bruxelles
W. C. McCRONE-Chicago • A. L. THOMPSON-Montreal
PH. W. WEST-Baton Rouge • M. L. WILLARD-State College

SCHRIFTFÜHRUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL-Wien

1955

ZWEITES UND DRITTES HEFT

MIT 272 TEXTABBILDUNGEN

UND 4 FARBIGEN ABBILDUNGEN AUF EINER TAFEL

ABGESCHLOSSEN AM 14. MAI 1955

BERICHT ÜBER DAS

V. INTERNATIONALE KOLLOQUIUM FÜR SPEKTROSKOPIE

GMUNDEN, 30. AUGUST BIS 3. SEPTEMBER 1954



WIEN

SPRINGER-VERLAG

1955

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta“

erscheint zwanglos in Heften, die zu Jahresbänden von etwa 800 Seiten vereinigt werden. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und den jeweiligen Herstellungskosten.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als 1 $\frac{1}{2}$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA und Canada sind zu senden an:

*Editors of „Microchimica Acta“, Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA.
(Dr. A. A. Benedetti-Pichler and Dr. F. Schneider)*

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:

Dr. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:

*Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P.,
11, rue Pierre Curie, Paris, 5*

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:

Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:

Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5

Fernsprecher: U 26 5 60 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1955

Inhaltsverzeichnis

2. u. 3. Heft

	Seite
Mayer, F. X. Das V. Internationale Kolloquium für Spektroskopie in Gmunden vom 30. August bis 3. September 1954 und seine wissenschaftlichen Ergebnisse	217
Bleard, R. Utilisation de l'arc électrique à courant continu pour l'analyse quantitative des silicates	226
Rost, F. Silikatanalyse im Wechselstrombogen	236
Landergren, St., and W. Muld. Spectrochemical Analyses of Igneous Rocks, Sediments, and Ores	245
Svejda, H. Ein Beitrag zur Lösungsspektralanalyse	251
Dikhoff, J. A. M., und N. W. H. Addink. Ergebnisse von Intensitätsbestimmungen mit der s. p. d.-Skala	257
Kaiser, H., und F. Rosendahl. Neuere systematische Beobachtungen über Abfunkvorgänge	265
Lang, K. Meßbare Lichtschwächung mit dem rotierenden Sektor in der photographischen Spektralphotometrie	278
Holdt, G. Fehlerverringern bei der quantitativen Spektralanalyse im Bogen durch Gewichteerteilung am Logarithmus des Intensitätsverhältnisses	286
Eichhoff, H.-J., und E. Mainka. Über die Genauigkeit spektrochemischer Additionsverfahren	298
Golling, E. Über das halbquantitative Analysenverfahren nach Harvey und seine Durchführung mit einem Spektrographen mittlerer Dispersion	305
Fink, A. Die Verwendung alkoholischer Lösungen bei der flammphotometrischen Analyse	314

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Das V. Internationale Kolloquium für Spektroskopie in Gmunden vom 30. August bis 3. September 1954 und seine wissenschaftlichen Ergebnisse.

Von

F. X. Mayer, Wien.

(Eingelangt am 2. Februar 1955.)

Die seit 5 Jahren regelmäßig stattfindenden Internationalen Kolloquien für Spektroskopie haben sich trotz der kurzen Zeit ihres Bestehens als eine im wissenschaftlichen Leben nicht mehr zu entbehrende Einrichtung erwiesen. Nunmehr soll über Beschluß der Länderorganisationen erstmalig nach einer Pause von 2 Jahren zur nächsten Tagung einberufen werden. Maßgebend hierfür war unter anderem einerseits die Erwägung, durch Vergrößerung des Zeitraumes zwischen den Tagungen das bis jetzt erzielte Niveau zu halten bzw. zu verbessern, zum anderen, Forschungsrichtungen, die sich vorwiegend mit Molekülspektroskopie befassen, noch mehr als bisher für die Kolloquien zu interessieren. Es dürfte daher angezeigt sein, einen kurzen Überblick über den Werdegang der Kolloquien und ihren Zweck zu geben.

Über Anregung von *E. Loeuille*, Frankreich, wurde vor 5 Jahren zur ersten Tagung nach Straßburg eingeladen. Für diese Idee ist ihm der Dank aller an der Spektroskopie interessierten Kreise sicher. Daß diese Idee auf fruchtbaren Boden gefallen ist, zeigt das zunehmende Interesse an den darauffolgenden Tagungen, die 1951 in Venedig, 1952 in London, 1953 in Münster/Westf. und 1954 in Gmunden, O.-Ö., abgehalten wurden.

Besonders hervorzuheben ist, daß den Kolloquien keinerlei Organisation im Sinne einer internationalen Vereinigung zugrunde liegt. Vielmehr stellen diese Tagungen eine zwanglose Zusammenkunft aller an der Spektroskopie interessierten Kreise unter Wahrung der eigenstaatlichen und persönlichen Freiheit dar. Die Durchführung der einzelnen Tagungen wird jeweils in die Hände eines nationalen Fachverbandes gelegt, dem für die Gestaltung volle Freizügigkeit gelassen wird.

Die zunehmende Bedeutung der Kolloquien läßt sich nicht nur aus der Vielgestaltigkeit der Programme und der jährlich steigenden Teil-

nehmerzahl, sondern vor allem aus der Buntheit der daran interessierten Forschungsrichtungen und Industrien ableiten. Waren in Straßburg nur wenige Länder mit einzelnen Teilnehmern vertreten, so konnten 1954 in Gmunden über 550 Teilnehmer aus 24 Ländern gezählt werden. Der Anteil an Vertretern aus der Industrie betrug bei der letzten Tagung rund 63%, während etwa 37% aus den Kreisen der Wissenschaft kamen. Die Breite des Spektrums der Teilnehmer läßt sich nicht annähernd vollständig wiedergeben. Bei der letzten Tagung waren nicht weniger als 42 verschiedene Berufsgruppen vertreten. Der Kreis der Interessenten erstreckte sich von Astrophysikern bis zu Mikrochemikern und umfaßte unter anderem Hüttenleute, Metallurgen, Angehörige der keramischen Industrie, Mineralogen und Geologen, Kunststoff- und Kunstfaserfachleute, Atomforscher, Meteorologen, Kriminalisten, Radiologen und Strukturforscher, um nur einige zu nennen. Naturgemäß stellten den Hauptanteil der Teilnehmer die Physiker und Chemiker aller Fachrichtungen.

Österreich, das Geburtsland der Mikrochemie, hat schon frühzeitig die Bedeutung der spektroskopischen Methoden für die Mikrochemie, aber auch umgekehrt die Bedeutung der mikrochemischen Verfahren für die angewandte Spektroskopie erkannt und sein besonderes Augenmerk der Pflege der Beziehungen zwischen diesen Disziplinen zugewandt. Getreu dieser Tradition haben sich die „Mikrochimica Acta“ für eine geschlossene Veröffentlichung der auf dem V. Internationalen Kolloquium für Spektroskopie gehaltenen Vorträge zur Verfügung gestellt. Dadurch wird es möglich, die Ergebnisse dieser Tagung weitesten Kreisen zugänglich zu machen.

Es gereichte Österreich zur besonderen Ehre, mit der Vorbereitung des V. Internationalen Kolloquiums für Spektroskopie 1954 betraut zu werden. Die Durchführung oblag der Arbeitsgruppe für Spektrochemie und Kolorimetrie im Verein Österreichischer Chemiker. Dank des Entgegenkommens der österreichischen Behörden und der Unterstützung des Notringes der wissenschaftlichen Verbände Österreichs sowie der der Forschung besonders aufgeschlossenen österreichischen Industrie gelang es, der Tagung einen würdigen Rahmen zu geben. Die Veranstaltung selbst stand unter dem Ehrenschutz des Herrn Bundesministers für Unterricht, Dr. *E. Kolb*, und des Herrn Landeshauptmannes von Oberösterreich, Dr. *H. Gleißner*. Die Stadt Gmunden mit ihrem Bürgermeister, Herrn *F. Eiblhuber*, an der Spitze, unterstützt von Herrn Kurdirektor *W. Minarz* tat ihr Bestes, um einen guten Verlauf der Tagung zu gewährleisten.

An der sich auf den einzelnen Tagungen bewährenden Unterteilung in Emissions- und Molekülspektroskopie und Trennung dieser beiden Teile durch einen der Besichtigung von chemischen Großbetrieben

gewidmeten Tag wurde auch in Gmunden grundsätzlich festgehalten. Über Anregung der Schweizer Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse wurde im Rahmen des Kolloquiums erstmalig ein Symposium über Quantometrie als Parallelveranstaltung abgehalten.

Die Graphische Lehr- und Versuchsanstalt in Wien, deren erster Direktor Prof. *J. M. Eder* war, widmete den Teilnehmern ein Erinnerungsblatt mit dem Bilde ihres Gründers, des Mitverfassers des ersten modernen Spektralatlas.

Die Österreichische Post- und Telegraphenverwaltung hat dem Kolloquium durch Ausgabe eines Sonderstempels Rechnung getragen.

Den Gepflogenheiten der Kolloquien entsprechend übernahm der Vertreter des letzten Gastlandes, Prof. Dr. *W. Seith* (Münster/Westf.), den Vorsitz bei der Eröffnung. Im festlich geschmückten Stadttheater von Gmunden wurde nach einer kurzen Begrüßungsansprache durch Herrn Prof. Dr. *O. Hromatka* als Vertreter des Vereines Österreichischer Chemiker und Priv.-Doz. Dr. *W. Leithe* als Vertreter der oberösterreichischen Industrie in das Tagungsprogramm eingegangen. Insgesamt wurden 56 Fachvorträge gehalten. Als eine Neueinführung, die sich nach dem allgemeinen Urteil als nachahmenswert bewährt hat, wurde das Vortragsprogramm jedes Tages durch einen Diskussionsabend abgeschlossen, wobei Themen von allgemeinem Interesse durch hierzu besonders geeignete Referenten behandelt wurden.

Als gesellschaftliche Veranstaltungen konnten ein Begrüßungsabend der Stadtgemeinde Gmunden und ein Festabend, gegeben von der Landesregierung Oberösterreichs, als Höhepunkte verzeichnet werden. Im Rahmen dieses Festabends wurden die Teilnehmer durch den Herrn Landeshauptmann Dr. *H. Gleißner* begrüßt und ihnen die Möglichkeit geboten, ein Stück österreichischen Brauchtums kennenzulernen.

Die traditionsgemäß in der Mitte der Tagung durchgeführte Exkursion gab den Teilnehmern Gelegenheit, zwei bedeutende oberösterreichische Großbetriebe, die Österreichischen Stickstoffwerke und die Vereinigten Österreichischen Eisen- und Stahlwerke, beide in Linz, zu besichtigen. Durch das besondere Entgegenkommen der Werksleitung der Österreichischen Stickstoffwerke konnten die Teilnehmer durch die Werkskantine verpflegt werden. Auf der Rückfahrt nach Gmunden wurden die Teilnehmer mit einem landschaftlich reizvollen Gebiet der Voralpen bekannt gemacht.

Anläßlich des Kolloquiums fand in den Räumen des Bundesgymnasiums Gmunden eine Ausstellung spektroskopischer Geräte statt, worüber im Rahmen dieses Bandes gesondert berichtet wird. In Verbindung mit dieser Ausstellung wurde von den Buchhändlern Gmundens eine Kollektion der neueren spektroskopischen Literatur gezeigt. Besondere Verdienste um das Zustandekommen dieser Ausstellung erwarb sich die

Oberösterreichische Kraftwerke A. G. mit Herrn Präsidenten *K. Stern* an der Spitze.

Die Volkssternwarte Gmunden veranstaltete unter der Leitung von Herrn Prof. *H. Eisner* allabendlich Demonstrationen von Sternspektren.

Um ihren Mitgliedern Gelegenheit zu geben, am Kolloquium teilzunehmen, wurde knapp vor dessen Beginn die Jahresversammlung der Arbeitsgruppe „Analytische Chemie“ der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Gmunden abgehalten.

Wie schon erwähnt, wurde das Vortragsprogramm der Tagung in zwei große Gruppen unterteilt. Die eine umfaßte das Gebiet der Emissionsspektroskopie, während in der anderen vorwiegend molekularspektroskopische Fragen behandelt wurden. Ein Tag war hauptsächlich der Behandlung apparativer Themen gewidmet. Insgesamt kamen 56 Vortragende zu Wort, deren Originalarbeiten mit wenigen Ausnahmen in diesem Band aufscheinen. Die den einzelnen Vorträgen sich anschließenden, sehr lebhaften Diskussionen konnten zum großen Teil mittels Tonband festgehalten werden, wofür die Geräte von der Fa. Philips G. m. b. H. zur Verfügung gestellt wurden. Daraus wurden die den einzelnen Berichten angefügten Diskussionsbemerkungen zusammengestellt. Bezüglich der Tonbandaufnahmen ergaben sich insofern Schwierigkeiten, als die einzelnen Teilnehmer trotz vielfacher Aufforderung sich nicht entschließen konnten, in der Hitze der Debatte bei Worterteilung ihren Namen zu nennen. Es mußte daher vielfach aus dem Tonfall und der Klangfarbe auf die Person des Sprechers geschlossen werden. Störend wirkte sich auch das gleichzeitige Sprechen mehrerer Redner aus, meist noch dazu in verschiedenen Sprachen. Wir waren daher gezwungen, die auf den Tonbändern festgehaltenen Bemerkungen vorerst ins Deutsche zu übersetzen und in dieser Form zu verarbeiten. Fremdsprachige Diskussionsbemerkungen scheinen nur dann auf, wenn sie von den Sprechern schriftlich abgegeben wurden.

Hier wäre auch kurz das Problem der Verwendung von Dolmetschern zu erwähnen, da man bei diesen Veranstaltungen immer ein Kompromiß zwischen Sprach- und Fachkenntnissen schließen muß. Es hat sich gezeigt, daß sich bei etwas gutem Willen, der ja in den Kreisen der Wissenschaft immer anzutreffen ist, keine wesentlichen Schwierigkeiten in der Verständigung ergeben.

Entsprechend unseren Vorschlägen wurde in der Gruppe Emissionsspektroskopie vorwiegend das Problem der Nichtleiter sowie die Vorgänge in Funken und Bogen erörtert.

Hier sollen kurz jene Vorträge referiert werden, die im Original für die Veröffentlichung nicht zur Verfügung standen.

Besonderes Interesse mit einer anschließenden lebhaften Diskussion erweckte ein Vortrag von *R. Ritschl* (Berlin), in dem er an Hand deutscher,

amerikanischer und russischer Unterlagen die zweckmäßige Gestaltung von Spektralliniertabellen darlegte. Vorgeschlagen wurde, neben den bereits vorhandenen Daten die Ionisierungsspannungen, die Funkenlinien der Luft, Bandenköpfe, Normalwellenlängen für Eichzwecke und die relative Intensität geeigneter Eisenmultipletts aufzunehmen. Bezüglich der Intensitätsdefinitionen wird empfohlen, sich an die bereits von *Meggers* vorgeschlagene Einstufung zu halten. In der lebhaften Wechselrede wird von *M. Milbourn* (Witton) die Forderung aufgestellt, daß in derartige Tabellen nur jene Linien eines Elementes aufgenommen werden sollen, die ihm mit Sicherheit zugeordnet werden können. Als einzige Tabelle, für die dieses Kriterium zutrifft, ist das Kupferspektrum von *G. A. Shenstone* (Proc. Roy. Soc. 1949) zu erwähnen. Besondere Aufmerksamkeit ist dem Ionisationszustand zuzuwenden, da in dieser Hinsicht für die einfachen Spektren, wie z. B. Aluminium und Blei, noch Unzuverlässigkeiten bestehen. *V. Gazzi* (Bologna) weist auf den besonderen Wert der leider vergriffenen Tabellen von *Kayser-Ritschl* hin, da sie Fehler bei der Analyse durch Koinzidenzen praktisch ausschließen. Für eine begrüßenswerte Neuauflage wird angeregt, die Ordnung der Tabellen nach abnehmender Wellenlänge in eine solche nach steigender Wellenlänge vorzunehmen. Hierfür spricht, daß die Wellenlängenskalen der modernen Spektrographen in steigenden Wellenlängenwerten angegeben sind. Die Auswertung der Prismenspektren soll von der Seite der größeren Dispersion, das heißt von der Seite der kleineren Wellenlängen begonnen werden, weil durch die geringeren Möglichkeiten der Koinzidenzen sofort eine bessere Zuordnung der einzelnen Linien zu den chemischen Elementen gegeben ist.

Das Gebiet der Molekülspektroskopie wurde von den Problemen der Strukturforschung und der Dokumentation beherrscht. *H. Tschamler* (Bruxelles) gab einen eingehenden Bericht über das im Juni 1954 in Ohio stattgefundene Symposium der Columbus-University über „Molecular Structure in Spectroscopy“. *H. H. Forster* (Los Angeles) berichtete über seine gemeinsam mit *G. L. Weissler* angestellten Untersuchungen an Photoionisationsausbeuten und Wirkungsquerschnitten in Sauerstoff, Stickstoff und anderen Gasen zwischen 473 und 1020 Å mittels Ionisationskammer und Thermoelement unter Verwendung eines Vakuumgitterspektrographen als Monochromator.

Strukturforschungen im makromolekularen Gebiet mit Hilfe der IR-Spektroskopie behandelten *A. Elliott* (Maidenhead), und *J. Mann* (Manchester) gemeinsam mit *J. Marrinan*. Ersterer berichtete über seine Untersuchungen im nahen IR-Spektrum an natürlichen und synthetischen Fasern und kam zu dem Schluß, daß im Gebiete der Oberschwingungen (1 bis $2,5\mu$) der Zustand der molekularen Peptidkette gut erkannt werden kann, besonders wenn man die dichroitischen Effekte, die mit polarisierter Strahlung erhalten werden, in Betracht zieht.

In der anschließenden Diskussion stellte *M. P. Groenewege* (Geleen) die Frage nach dem Bandensystem bei 4900 cm^{-1} . *A. Elliott* antwortete dahingehend, daß es sich um eine Kombination des Streck- bzw. des Deformationszustandes der NH-Gruppe handeln dürfte.

J. Mann sprach über die isotopische Austauschreaktion zwischen Deuteriumoxyd und OH-Gruppen der Zellulose, die zur direkten Bestimmung der Kristallinität verschiedener Zelluloseformen herangezogen wurde. Vorwiegend wurde die Technik beschrieben, die es ermöglicht, die Einführung von Deuterium in die Zellulose direkt zu verfolgen. *J. Schurz* (Graz) wies darauf hin, daß röntgenographische Untersuchungen unerlässlich sind und wirft die Frage auf, ob es nicht möglich wäre, durch Vergleich der Intensitäten vor und nach der Deuterierung auf absolutem Weg — also ohne Eichung — Kristallinitäten anzugeben, unter Umständen unter Verzicht auf die Unterscheidung: OH-Gruppen im amorphen Bereich, OH-Gruppen an der Oberfläche der Kristallite? In Beantwortung der Fragen führt *J. Mann* an, daß dies grundsätzlich möglich wäre, das größte Hindernis stelle jedoch unsere Unkenntnis der Ausdehnung der Kristallitoberfläche dar.

M. Pestemer (Leverkusen) gab einen Bericht über seine gemeinsam mit *G. Scheibe* im Rahmen einer Arbeitsgruppe ausgearbeiteten Vorschläge der Dokumentation von Spektren im UV, sichtbaren Gebiet und IR mit Hilfe von Randlochkarten. Die entwickelten Karten enthalten alle wesentlichen Informationen über das Spektrum und über die Art der chemischen Verbindungen. Ferner wird vorgeschlagen, die Absorptionskurven von Lösungen im Sichtbaren und UV einheitlich als Abhängigkeit des Logarithmus des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε von der Wellenzahl $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) wiederzugeben, entsprechend dem Maßstab des Tabellenwerkes von *Landolt-Börnstein* (6. Aufl., 1. Bd., 3. Teil, Molekeln II, 1951). Der zweite Teil dieses Vortrages deckt sich inhaltlich mit der Veröffentlichung in „Angewandte Chemie“ 66, 553 (1954). *H. Tschamler* (Bruxelles) weist auf die vom Bureau of Standards (USA) herausgegebene Kartei hin, die gegenwärtig 271 Substanzen umfaßt, die eigens hergestellt und auf Reinheit geprüft wurden. Seine Frage geht dahin, ob bei den genannten Lochkarten nur reine geprüfte Substanzen erfaßt werden oder ob es sich um aus der Literatur übernommene Spektren handelt. *M. Pestemer* antwortet darauf, daß der vom Autor angegebene Reinheitsgrad vermerkt wird. Die Anfrage *J. Favres* (Rueil-Malmaison), ob die Spektren selbst auf den Karten aufscheinen, wird verneint. *J. Favre* erwähnt, daß nach einem Vorschlag G. A. M. S. einheitlich bildlich dokumentiert werden soll, da der visuelle Eindruck einprägsamer ist. *M. Pestemer* weist auf die Schwierigkeiten der Erfüllung dieses Vorschlages hin, da dieser Registriergeräte mit einheitlichem Format voraussetzt. Hingegen ist die Lochkarte voll-

kommen unabhängig von der Wiedergabe der Spektren. *A. C. G. Menzies* (London) führt aus, daß sich ein Komitee bei der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie mit der Frage der Dokumentation befaßt. Er gibt an, daß die Bestrebungen der Amerikaner und Briten in dieser Frage weitgehend identisch sind. So wird dahingehend entschieden, daß man Spektren mit konstanter Wellenzahl angibt. Er schlägt vor, ein kleines Komitee aus dem Kreis der Spektroskopiker zu bilden, das diese Frage eingehend bearbeiten soll, um anläßlich des nächsten Kolloquiums 1956 berichten zu können, wie weit die Entwicklung gediehen sei. Nach einem Vorschlag *G. J. van Kolmeschates* (Delft), die vorgelegte Karte zu akzeptieren, weist *M. Pestemer* abschließend darauf hin, daß die Notwendigkeit, ein solches System zu schaffen, eine unbedingte ist, eine Forderung, die vor allem von der Industrie gestellt wird, da diese rasch ein funktionierendes System benötigt, um weiterarbeiten zu können. Im übrigen ist das Format der hier entwickelten Karten das gleiche wie das der in Amerika verwendeten Karten; die Karten sind also auf jeden Fall unverändert im Wert, auch dann, wenn die Lochung variiert wird. Er weist darauf hin, daß innerhalb eines Jahres von seiner Arbeitsgruppe an über 700 Karten drei verschiedene Systeme theoretisch geprüft wurden, bevor sie mit diesem Vorschlag an die Öffentlichkeit trat. Der Zweck des Vortrages war, diese Frage offiziell zur Diskussion zu stellen und sie praktisch zu beurteilen.

Wie schon erwähnt, war ein Tag apparativen Themen gewidmet. Von den nicht im Original vorliegenden Berichten sind zu erwähnen der von *A. H. Gillieson* (Abingdon) über die Anwendung von Plangittern im konvergenten Licht. Die hierbei auftretende Schwierigkeit, daß die Fokalkurve Teil einer Lemniskate ist, kann durch die Perry-Aufstellung vermieden werden, wodurch die Fokalkurve kreisförmig wird. Unter Vermeidung von Astigmatismus wird erreicht, daß auch Spektren höherer Ordnung lichtstark bleiben. Auf diese Weise wurde bei *A. E. R. E.* in Harwell ein 25-Fuß-Spektrograph geschaffen, dessen Dispersion bei einem Gitter von 600 Linien/mm in der 1. Ordnung $2,5 \text{ \AA/mm}$, in der 4. Ordnung $0,46 \text{ \AA/mm}$ beträgt. *A. C. G. Menzies* (London) weist auf die *Merton*-Gitter hin, die fast vollständig frei von Rowlandgeistern sind.

H. Hausdorff (Norwalk/Conn.) berichtete über Neuerungen in der analytischen IR-Instrumentierung. Besprochen wurden eine Absorptionszelle mit langem Lichtweg, ein IR-Mikroskop zum Studium kleiner Proben, die Adaptierung eines IR-Spektralphotometers zur Verwendung vom UV-Bereich bis zum fernen IR und kontinuierliche IR-Analysatoren. Ferner ein Schnellprüf-Spektrophotometer zur Untersuchung rasch ablaufender chemischer Reaktionen als Funktion der Zeit.

D. Richardson (Rochester, N. Y.) sprach über moderne Gitterapparate. Beschrieben wurde ein Spektralapparat mit 1,5-m-Konkavgitter, der mit

einem 35-mm-Film beschickt wird. Durch eine zwischen Spalt und Gitter angebrachte zylindrische Quarzlinse wird der Astigmatismus ausgeschaltet. Ein 2-m-Plangitter-Spektrograph enthält als dispergierendes Element zwei Gitter für zwei verschiedene Spektralbereiche und einen einzigen großen Konkavspiegel, der sowohl als Kollimator als auch als Kameralinse fungiert.

Besonderen Anklang fanden die erstmalig am Ende jedes Tages angesetzten Diskussionsabende. Es wurden behandelt: 1. Erfahrungen über besondere leitprobenfreie Verfahren (Ref.: *N. W. H. Addink*, Eindhoven); 2. Auswertung von Spektrogrammen (Ref.: *H. Kaiser*, Dortmund, und *O. Masi*, Torino); 3. Vergleich der Leistung von Auge, photographischer Schicht und elektrischen Strahlungsempfängern bei spektralphotometrischen Arbeiten (Ref.: *G. Hansen*, Oberkochen, und *G. Milazzo*, Rom); 4. IR- und Ramanspektroskopie als analytische Hilfsmittel (Ref.: *R. Kienitz*, Ludwigshafen, *J. M. Larnaudie*, Paris, und *J. Wagner*, Graz). Von den angeführten Themen 1, 3 und 4 liegen Berichte in der Originalfassung der Referenten vor.

Der Diskussionsabend über die Auswertung der Spektrogramme regte eine lebhaftes Wechselrede an, die in der Forderung gipfelte, daß es wichtig sei, einheitliche Symbole, mathematische Zeichen und internationale Ausdrücke zu schaffen, um eine entsprechende eindeutige Verständigung zu ermöglichen. *E. Loewille* (Viroflay) weist darauf hin, daß in Frankreich ein fachwissenschaftliches Wörterbuch zur Vereinheitlichung der Ausdrücke geschaffen wird. *E. Lüscher* (Lausanne), der dieser Anregung zustimmt, plädiert für eine allgemeine Einführung des *Giorgi*-Systems an Stelle des *cm-g-sec*-Systems, da sich dieses System immer mehr und mehr in der Physik einbürgert. *E. van Someren* (Broxbourne) weist darauf hin, daß eine Reihe von Ausdrücken, die von Spektroskopikern geschaffen wurden, in „British Standards Institution“ 1950 veröffentlicht sind. Eine in den USA herausgegebene vollständigere Ausgabe wurde im „Bulletin of Applied Spectroscopy“ veröffentlicht. Als Mitherausgeber der „Spectrochimica Acta“ sei er ständig bemüht, dahingehend zu wirken, daß die Autoren standardisierte Symbole benützen. *H. Kaiser* weist als Referent abschließend darauf hin, daß die Beibehaltung der historischen Entwicklung bei den einzelnen Nationen zwangsläufig zu Gewohnheiten auch auf wissenschaftlichem Gebiet führt, die sich nur schwer international unter einen Hut bringen lassen. Daher ist der Zweck des Referates, die Anregung zu geben, unter Beachtung der großen Ziele zu sichten, welche der bis jetzt gebräuchlichen Begriffe allgemein verständlich sind und sich in den logischen Aufbau sinnvoll einfügen lassen bzw. welche Begriffe vollkommen neu formuliert werden müssen. Dies ist aber nicht eine Aufgabe, die im großen Kreis gelöst werden kann, sondern nur von wenigen Leuten, die allerdings in diesen Fragen die Autorität ihrer Landesorganisation hinter sich haben müssen.

Wenn diesen Diskussionsabenden als erster Versuch ein Mangel angehaftet hat, dann war es der, daß hierfür zu wenig Zeit zur Verfügung stand.

Im Rahmen von Filmvorführungen wurden gezeigt: von *G. Gorbach* (Graz) ein Lehrfilm über die Handhabung mikrochemischer Apparate und Geräte, von *A. C. G. Menzies* (London) ein Lehrfilm über die Entwicklung von Spektrographen und ihre Anwendung und von *W. Jaschek* (Wien) ein Farbfilm über das Flash-Spektrum der Sonne, das anlässlich der Sonnenfinsternis 1952 in Ägypten aufgenommen wurde.

Der Verlauf des V. Internationalen Kolloquiums für Spektroskopie mit seiner großen Besucherzahl aus den verschiedenen Ländern und Sparten hat gezeigt, daß die Spektroskopie in allen ihren Formen sowohl als reine als auch als angewandte Methode immer mehr an Bedeutung gewinnt. Wie das wissenschaftliche Ergebnis dieser Tagung beweist, sind die aufgeworfenen Probleme noch lange nicht abgeschlossen; in vielem stehen wir erst am Anfang, so daß es zweckmäßig erscheint, wenn sich die daran interessierten Kreise bei diesen Kolloquien zu fruchtbaren Aussprachen treffen. In diesem Sinne dürfen wir uns schon auf die nächste Tagung freuen, zu der uns unsere Freunde 1956 nach Holland eingeladen haben.

Nicht zuletzt ist darauf hinzuweisen, daß durch derartige Zusammenkünfte über die Brücke der Wissenschaft hinweg viele persönliche Beziehungen angeknüpft werden, die einen wertvollen Beitrag zur Beseitigung so mancher Mißverständnisse geben.

Faculté Libre des Sciences de Lyon.

Utilisation de l'arc électrique à courant continu pour l'analyse quantitative des silicates.

Par

Raymond Ricard.

Avec 3 figures.

(Reçu le 17 novembre 1954.)

Introduction.

Il semble particulièrement intéressant d'analyser par des méthodes spectrographiques les produits tels que les silicates dont l'analyse chimique est difficile et longue, donc relativement couteuse. Ils ne forment d'ailleurs qu'une petite partie du groupe des substances non conductrices pour lesquelles les mêmes méthodes d'analyse sont applicables.

Dans le cas des métaux, il n'y a plus de discussion sur le choix de la source qui est toujours l'étincelle condensée et contrôlée. Très souvent, on ne cherche d'ailleurs qu'à déterminer des teneurs faibles ou très faibles de l'un des constituants d'un alliage ou des impuretés d'un métal. On sait qu'il est difficile de déterminer avec une précision suffisante des teneurs élevées, disons supérieures à 10% ; signalons cependant la méthode de transfert très intéressante dans ce cas. D'autrepart, la quantométrie directe apporte à ce problème une solution qui semble la meilleure.

Dans le cas des silicates et plus généralement dans celui des substances non conductrices, le premier problème qui se pose est celui du choix de la source et du mode d'excitation. De très nombreuses tentatives ont été faites en utilisant les sources les plus diverses. Tout d'abord, on a essayé de conserver les avantages de l'étincelle condensée et contrôlée en préparant des mélanges conducteurs formés de la substance analysée réduite en poudre fine, et d'une poudre métallique, très souvent cuivre ou nickel ; habituellement ce mélange est comprimé et employé sous forme de pastille ou de briquette que l'on soumet à l'action de l'étincelle exactement comme dans le cas d'un métal pur.

On a aussi utilisé l'arc en courant alternatif avec étincelle pilote de haute fréquence assurant son allumage et son entretien. En variant tension et intensité, on passe progressivement de l'arc proprement dit à une sorte de décharge unidirectionnelle sous tension élevée. Dans tous les cas la substance analysée est traitée comme dans le cas de l'étincelle : pulvérisation, mélange avec une poudre métallique et moulage sous pression, et la puissance mise en jeu est élevée, souvent supérieure à 1 kilowatt.

Toutefois, ces deux méthodes d'excitation présentent l'une et l'autre le même inconvénient: l'excitation de la substance même à analyser est insuffisante, car elle est *discontinue*. Dans le cas de l'arc alternatif, à moins de mettre en jeu des puissances élevées, la pastille agglomérée ne fond pas ou subit seulement un commencement de fusion (c'est le cas des mélanges préparés avec de la poudre de nickel), la température reste donc relativement basse et l'on peut craindre qu'une substance aussi réfractaire qu'un silicate ne soit décomposée que partiellement ou même ne soit pas décomposée. Alors l'intensité relative des raies d'analyse sera faible même si la proportion de substance dans le mélange est grande, par exemple 20 à 30%. La détermination des fortes teneurs est alors peu précise. Or c'est là que la méthode spectrographique paraît la plus séduisante: détermination des teneurs élevées avec une précision suffisante.

Avec l'étincelle condensée, l'excitation est tout à fait insuffisante et irrégulière. Il semble d'ailleurs qu'à l'heure actuelle, la plupart des spectrographistes s'orientent vers l'emploi de l'arc à courant continu pour l'analyse des substances non conductrices.

Pendant longtemps, on a considéré que l'arc à courant continu était très commode pour les analyses qualitatives; on mettait d'ailleurs volontiers l'accent sur l'extrême sensibilité de cette source. Son emploi pour des déterminations quantitatives était limité aux très basses teneurs; pour les teneurs élevées, l'arc continu était considéré comme une source instable et de reproductibilité médiocre. Or ceci n'est pas tout à fait exact car moyennant quelques précautions simples, l'arc continu est une source parfaitement utilisable en analyse quantitative permettant la détermination de teneurs élevées avec une précision suffisante.

Principe de la méthode adoptée.

Pour permettre la détermination de teneurs élevées avec une précision suffisante, il est absolument nécessaire de diluer l'échantillon de matière à analyser. En principe, on opère donc ainsi: préparation d'un mélange convenablement dilué; ce mélange est introduit dans la cavité creusée dans la cathode en graphite pur. L'arc est allumé, tout le mélange est volatilisé progressivement, les vapeurs sont excitées dans l'arc proprement dit; le spectre, formé des radiations caractéristiques des atomes présents dans la colonne gazeuse, est enregistré, soit pendant une courte période au début de la combustion, soit au contraire pendant un temps suffisant pour que la totalité de l'échantillon soit volatilisée.

La préparation de la substance du mélange constitue la première partie et la plus importante du mode opératoire adopté. Après de nombreux essais, nous nous sommes arrêtés au mode opératoire suivant:

a) La substance doit être sous forme de poudre fine et ne contenant aucun produit volatil; en particulier, l'eau de constitution de certains composés doit être éliminée; par exemple: amiante type chrysotile; sinon elle provoque des perturbations qui se traduisent par une dispersion anormale des résultats. On doit donc calciner la substance jusqu'à poids constant.

b) Il faut diluer suffisamment pour éviter la saturation de l'arc. D'autre part, il n'est pas nécessaire que le mélange soit conducteur. Certains auteurs ont préconisé l'emploi d'oxydes métalliques tels que CuO ou Co_3O_4 . Nous avons utilisé au début un « carbonate de cuivre », poudre très fine et non hygroscopique, obtenu par précipitation d'un sel soluble de cuivre par le carbonate de sodium. Nous l'avons abandonné car ce corps n'est pas un composé défini, la teneur en cuivre varie d'un échantillon à l'autre. Finalement, nous avons choisi le nickel sous forme de poudre fine. Il y a cependant un inconvénient qui peut être sérieux : les grains de nickel sont beaucoup plus denses que ceux du silicate analysé : les deux poudres ont donc tendance à se séparer et l'on doit éviter soigneusement, au cours des manipulations, tout ce qui pourrait favoriser cette séparation, en particulier le tassement de la poudre dans le creuset cathodique.

c) L'addition de graphite est indispensable. On évite ainsi l'effet de caléfaction, très fréquent lorsqu'il se forme un globule fondu dans le creuset cathodique. Ce globule est à une température qui peut être très inférieure à celle des parois ; or la vitesse d'évaporation dépend de la température du globule. Alors les raies des éléments les plus réfractaires seront très faibles ou même absentes (cas de ThO_2 par exemple).

En outre, l'addition de graphite atténue ou même élimine l'influence réciproque des divers éléments, ce qui facilite beaucoup l'interprétation des résultats.

d) L'addition d'une petite quantité de B_2O_3 , 0,25%, s'est révélée très favorable ; la reproductibilité est très nettement améliorée.

Les mélanges sont préparés dans les proportions ci-après :

Substance	20 mg
Poudre de nickel	980 mg
Poudre de graphite	1000 mg
B_2O_3	5 mg

Les poudres sont mélangées avec soin dans un mortier de porcelaine.

Reste le choix du mode opératoire pour la combustion de la substance. Ce point est certainement le plus délicat.

En effet, dans l'arc continu, le phénomène de distillation fractionnée est extrêmement important. D'une façon schématique, on peut admettre que la substance se volatilise d'autant plus vite que sa concentration est plus grande, pourvu que la masse absolue de substance dans le creuset cathodique soit très petite. Si cette masse est trop grande, la vitesse de vaporisation est constante et indépendante de cette masse, donc de la concentration. Il y a saturation de l'arc.

Alors il faut considérer le temps nécessaire à la volatilisation complète de l'échantillon, temps qui est proportionnel à la masse. On conçoit

qu'une méthode de volatilisation totale présente de nombreux avantages. En effet, si le temps de combustion est suffisant pour que tout l'échantillon soit vaporisé, les effets de la distillation fractionnée sont supprimés, le récepteur, plaque photographique habituellement, intégrant les intensités pendant la durée de la pose. De plus un mélange synthétique d'oxydes et une substance de même composition doivent donner des spectres identiques; la vaporisation se fait de façon différente pour les deux mélanges, les intensités instantanées sont différentes, mais les noircissements sont les mêmes puisqu'ils sont en définitive fonction de la masse de chacun des atomes que contient le creuset. Cette méthode de volatilisation a été adoptée notamment par *Addink*¹.

Cependant, nous n'avons pas adopté cette méthode, car elle conduit à des temps de pose longs, de trois à quatre minutes au moins et par suite à un noircissement important. En outre, les bandes de SiO extrêmement gênantes sont toujours visibles même pour des teneurs en silice inférieures à 20%. On peut au contraire, choisir un temps de pose très court, 15 secondes, et n'enregistrer que le début du phénomène de combustion. L'expérience montre qu'avec des mélanges d'oxydes réfractaires suffisamment dilués, les intensités spectrales intégrées pendant cette courte période, sont des fonctions reproductibles et bien définies du poids d'oxyde, c'est-à-dire de sa concentration dans la substance analysée. Les bandes de SiO sont invisibles ou très faibles.

Les conditions opératoires sont les suivantes:

Creuset cathodique: Diamètre: 2 mm; profondeur: 4 mm.

Poids de mélange: 15 mg.

Allumage de l'arc par court-circuit.

Temps de pose: 15 secondes.

Intensité: 9 ampères. Le courant continu est fourni par un redresseur à oxyde redressant les deux alternances d'un courant triphasé.

On emploie un secteur tournant à 6 échelons, de raison 2,51 ($\log 2,51 = -0,40$). Les plaques photographiques sont traitées et mesurées suivant les procédés habituels.

Résultats.

Les résultats complets de ces expériences feront l'objet d'une publication détaillée dans *Spectrochimica Acta*. Nous ne donnerons ici que les résultats concernant le dosage de la silice, dans divers produits.

Comme étalons, nous avons utilisé soit des émaux obtenus par fusion de mélanges d'oxyde purs, soit une argile chamottée analysée chimiquement avec le plus grand soin. A partir de cette chamotte on a préparé d'autres étalons par addition d'oxydes purs, silice ou alumine et frittage des mélanges.

On a obtenu trois courbes de dosage de SiO_2 , soit:

Courbe 1 — Emaux à 40, 50 et 60% de silice. On a obtenu six points en utilisant des mélanges dilués à 1% et à 4% (Tableau I).

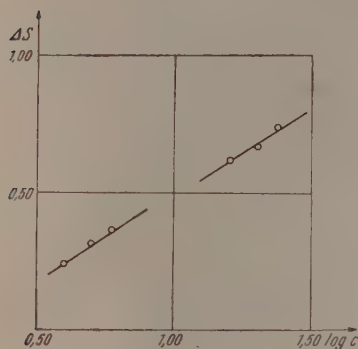


Fig. 1. Courbe 1.

Tableau I.

Concentrations relatives	ΔS	$\log C$
4	0,24	0,60
5	0,31	0,698
6	0,365	0,778
16	0,62	1,204
20	0,67	1,301
24	0,74	1,380

Raies: Si 2514 — Ni 2540 — Pose: 30 secondes. Avec combustion préalable: 5 secondes.

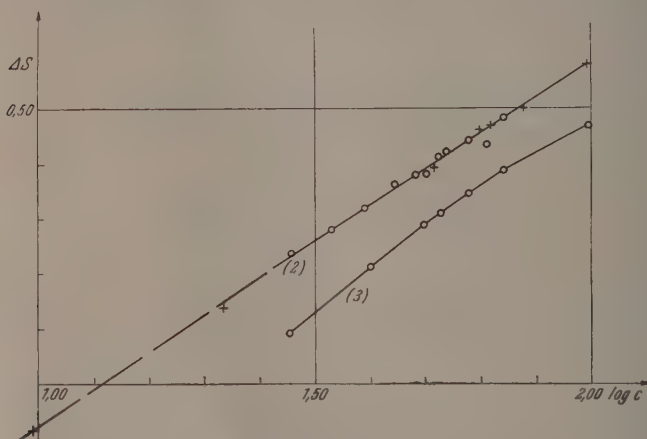


Fig. 2. Courbes 2 et 3.

Courbe 2 — Argile chamottée et étalons semi-synthétiques préparés à partir de cette argile. Les croix sur la courbe correspondent à des produits siliceux très divers, analysés par voie chimique et par la méthode spectrographique. L'ensemble des résultats est parfaitement cohérent (Tableaux II et III).

Tableau II.

SiO ₂ %	log C	ΔS
29	1,462	0,235 (a)
34	1,532	0,28
38,9	1,590	0,32
44	1,644	0,364 (a)
48,6	1,687	0,38
52,5	1,728	0,41
55	1,740	0,42
60	1,778	0,443 (a)
65	1,813	0,435
70	1,845	0,486 (a)

Raies: Si 2528 — Ni 2540 — Pose: 15 secondes.

Tableau III.

Produit	SiO ₂ %	log C	ΔS
Pisé	96,4	1,984	0,56
Quartz	98,5	1,993	0,58
Kaolin	76,0	1,881	0,50
Chamotte	63,1	1,800	0,46
Brique	66,5	1,823	0,47
Argile	52,2	1,718	0,385
Schiste (cendres)	52,0	1,716	0,38
Pisé	21,6	1,334	0,14
Brique	9,9	0,995	— 0,085

Raies: Si 2528 — Ni 2540 — Pose: 15 secondes.

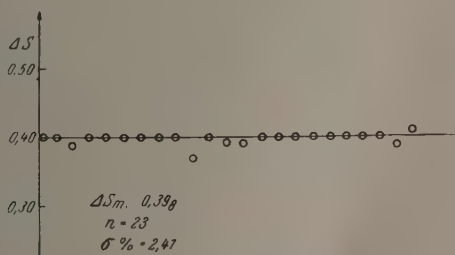


Fig. 3. Reproductibilité des mesures.

Courbe 3 — Même argile et mêmes étalons que pour la courbe 2, mais on a choisi la raie Si 2514 au lieu de Si 2528, cette dernière coïncidant fâcheusement avec une raie intense de l'antimoine, élément très souvent présent dans les émaux (Tableau IV).

Tableau IV.

SiO_2 %	$\log C$	ΔS		ΔS_m
99,5	1,998	0,48	0,46	0,47
70	1,845	0,39	0,395	0,39
60	1,778	0,35	0,35	0,34
53,5	1,728		0,31	0,31
50	1,699	0,29	0,31	0,27
40	1,602	0,21	0,205	0,21
28,5	1,455	0,09	0,09	0,09

Raies: Si 2514 — Ni 2540 — Pose: 15 secondes.

Les pentes des trois courbes sont très voisines, soit:

Courbe 1 0,64

Courbe 2 0,65

Courbe 3 0,68

La courbe 2 est pratiquement rectiligne de 20 à 100%. Pour des teneurs inférieures, la pente augmente notablement mais le nombre des points expérimentaux est insuffisant pour tracer cette partie de la courbe avec certitude.

On a utilisé les coordonnées habituelles, c'est à dire ΔS et $\log C$; il n'est pas certain que cette façon de procéder soit la meilleure et peut-être pourra-t-on obtenir des résultats plus sûrs avec ΔS et C ; mais la dispersion des mesures de ΔS est encore trop grande pour qu'on puisse choisir avec certitude l'un ou l'autre des modes de représentation. Nous conservons donc ΔS et $\log C$, la courbe expérimentale étant extrêmement voisine d'une droite dans la région utilisée.

On a étudié la distillation de la silice pendant la combustion des mélanges à 1% par la méthode de la plaque mobile. On a pu ainsi suivre l'évolution du spectre émis par l'arc de 5 secondes en 5 secondes, pendant 75 secondes. On utilise alors, au lieu du secteur tournant, un filtre à trois échelons (100, 50 et 10%) ce qui permet d'enregistrer 15 spectres successifs sur la même plaque.

Avec une tension d'alimentation de 120 volts l'arc est instable et peu reproductible. Au contraire, avec une tension de 240 volts l'arc est stable et d'une bonne reproductibilité. Les raies du silicium et du nickel évoluent parallèlement ainsi que la raie du carbone 2478. Cependant, on note fréquemment après 25 à 30 secondes de combustion, une perturbation de quelques secondes avec augmentation d'intensité de la raie C 2478, tandis que les raies du nickel et du silicium sont au contraire moins intenses.

Pour juger de la reproductibilité et vérifier la permanence des conditions d'excitation, on a pendant une période de quelques mois, enregistré à

diverses reprises le spectre de la chamotte étalon et déterminé la teneur en silice (moyenne des analyses chimique 53,4%). On a ainsi déterminé 23 valeurs de ΔS (graphique 3). On en a déduit les teneurs en SiO_2 et calculé l'écart quadratique moyen, soit $\sigma = 1,30$ et $\sigma\% = 2,41$. Ce résultat est très bon; il serait bien meilleur en éliminant un résultat nettement trop faible (0,37 au lieu de 0,40) dû certainement à un défaut local de la plaque photographique.

Au cours de ce travail, nous avons également étudié le dosage de l'alumine, et sans parler en détail de ce dosage, je tiens à signaler ici un fait important concernant le choix de la raie d'analyse. En effet, on a du utiliser les deux raies de Al: 3092 et 3082. La première est en réalité formée de deux raies Al très voisines et de plus on trouve une raie du magnésium à 0,3 Å:

3092,72	Al I	1000	
3092,84	Al	50 R	
3092,99	Mg I	125	(Tables de <i>Harisson</i>)

La raie 3092 est donc inutilisable lorsque le rapport $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est seulement voisin de 0,2 ou plus grand, cas très fréquent dans l'analyse des émaux. Le seconde raie paraît alors préférable:

3082,16	Al I	800	
---------	------	-----	--

A moins de 0,5 Å, on ne trouve qu'une raie du titane, très faible: 3082,615, Ti I, 6; de plus, 3082, est simple contrairement à 3092 formée de deux raies non séparées avec un spectrographe médium à prisme de quartz.

Or de très nombreuses mesures des deux raies effectuées sur les *mêmes* spectres montrent que la raie 3082,16 conduit à une dispersion très nettement supérieure à celle de la raie 3092. La raie de comparaison est pour l'une et pour l'autre Ni 3145. Ainsi pour 3092, on trouve 19 valeurs de ΔS comprises entre 0,21 et 0,25 avec une valeur moyenne 0,22, tandis que pour 3082, les valeurs mesurées sont comprises entre - 0,045 et + 0,06, avec une valeur moyenne 0,00. La dispersion de ces mesures est évidemment anormalement forte et conduit à une trop grande incertitude sur la teneur en alumine.

Ce fait paraît difficile à expliquer. On ne voit pas de raison théorique. Les deux raies en question sont les composantes du doublet $3\ ^2\text{P}^0 - 3\ ^2\text{D}$:

3092,716	$3\ ^2\text{P}_{1/2}^0 - 3\ ^2\text{D}_{21/2}$	0,01 — 4,00
3082,16	$3\ ^2\text{P}_{1/2}^0 - 3\ ^2\text{D}_{11/2}$	0,00 — 4,00
3092,843	$3\ ^2\text{P}_{1/2}^0 - 3\ ^2\text{D}_{13/2}$	0,01 — 4,00

Elles doivent présenter de la même façon le phénomène de renversement. Il est possible que le fond continu ait une influence et aussi la

lumière diffusée dans l'émulsion, en raison de la présence à proximité de 3082 d'une raie forte du nickel: 3080,76. Ce fait montre bien la nécessité d'assez nombreux essais préalables avant de choisir définitivement une raie d'analyse.

En terminant, je tiens à remercier tous ceux qui ont participé à ce travail: *M. Kiehl*, Ingénieur de recherches à la Société des Électrodes et Réfractaires Savoie qui m'a fourni de nombreux étalons et assuré l'exécution des analyses chimiques de contrôle; Madame *Morand*, Mademoiselle *G. Fayolle*, opératrices habiles et patientes, et *J. Ricard*, qui ont exécuté la plupart des mesures pour l'établissement des courbes d'étalonnage; enfin Mr. *R. Cartillier*, Ingénieur Chimiste qui étudie les phénomènes de distillation dans l'arc.

Je tiens à remercier également le Centre Technique des Industries de la Fonderie et la Société d'Électrochimie et d'Électrométallurgie d'Ugine qui ont grandement facilité et encouragé l'exécution de ce travail.

Résumé.

La méthode d'analyse spectrographique paraît particulièrement intéressante pour l'analyse des silicates et, plus généralement, de toutes les substances non conductrices de l'électricité.

L'arc électrique à courant continu entre électrodes de graphite est une source simple, intense, suffisamment stable et reproductible. On enregistre le spectre d'émission pendant les quinze premières secondes de la combustion. L'étude des phénomènes de distillation par la méthode de la plaque mobile justifie cette méthode. Il est nécessaire de diluer la substance analysée et d'ajouter à ce mélange du graphite en poudre; on a choisi le poudre de nickel comme diluant.

On donne à titre d'exemple les résultats relatifs au dosage de la silice dans des produits du type argile, pour des concentrations comprises entre 10 et 100%.

Zusammenfassung.

Spektralanalytische Methoden sind besonders für die Silikatanalyse und ganz allgemein für elektrisch nicht leitende Stoffe von Interesse. Der Gleichstrombogen zwischen Graphitelektroden ist eine einfache, intensive und hinreichend gleichmäßige und reproduzierbare Lichtquelle. Man nimmt das Emissionsspektrum während der ersten 15 Sekunden der Anregung auf. Das Studium der bei der Destillation auftretenden Phänomene mit Hilfe eines Fahrspektrogrammes rechtfertigt dieses Verfahren. Die Probe muß verdünnt und der verdünnten Probe Graphitpulver zugefügt werden. Als Verdünnungsmittel wurde Nickelpulver gewählt. Als Beispiel für die zu gewärtigenden Ergebnisse werden Siliciumbestimmungen in Tonen für den Konzentrationsbereich zwischen 10 und 100% angeführt.

Summary.

The spectrographic method of analysis appears to be particularly interesting with regard to the analysis of silicates and, more generally, of all materials which are non-conductors of electricity. The usual continuous arc between graphite electrodes is a simple intense source, sufficiently stable and reproducible. The emission spectrum is registered during the first fifteen seconds of the combustion. The study of the phenomena of distillation by the moving plate method justifies this procedure. It is necessary to dilute the material being analyzed and to add powdered graphite to this mixture. Nickel powder was chosen as diluant. As a typical illustration, the results are given of the determination of silica in argillaceous materials, for concentrations between 10 and 100%.

Diskussion.

H. *Holdt* (Stuttgart): Wurde die Bogenmitte oder das Kathodenlicht für die Analyse verwendet?

H. *Ricard*: Es wurde das Kathodenlicht verwendet.

H. *Baldeschwieler* (Linden, N. J.): Wurde jemals Lithiumcarbonat als Puffer bei der Silikatanalyse verwendet?

H. *Ricard*: Es wurden wohl Versuche damit gemacht, die aber keine zufriedenstellenden Resultate ergaben.

H. *Seith* (Münster/W.): Welche Kohlen wurden verwendet und wie ist die Reinheit derselben im Vergleich mit anderen?

H. *Ricard*: Es wurde immer reiner Graphit verwendet, und zwar „Carbone Lorraine Qualität 207“. Bei einer Stromstärke von 10 A sieht man mit einem mittleren Spektrographen schwach die Mg- und die B-Linien. Gelegentlich enthalten sie auch eine Spur Ag. Vergleiche mit anderen Kohlen wurden infolge Mangels an Proben nicht durchgeführt.

Bibliographie.

¹ N. W. H. *Addink*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **70**, 155 (1950).

Il n'est pas possible de donner à la suite de ce court rapport une bibliographie complète sur l'utilisation de l'arc continu en analyse spectrographique. On consultera à ce sujet:

L. H. *Ahrens*, Spectrochemical Analysis. Cambridge (USA): 1950.

F. *Twyman*, Metal Spectroscopy. London: 1951.

Mineralogisch-Geologisches Institut der Technischen Hochschule München.

Silikatanalyse im Wechselstrombogen.

Von

Franz Rost.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. Oktober 1954.)

Einleitung.

In der Spektralanalyse nicht leitender Stoffe ist neben dem Gleichstrom bereits mehrfach der Netzwechselstrom mit 50 Hz als mögliche Stromquelle zum Betrieb des Dauerbogens zwischen Kohleelektroden beschrieben worden, so von *M. F. Hasler* und *J. W. Kemp*⁴, *G. Scheibling*¹⁵, *H. Bückert*¹, *F. Hegemann* und *H. Zoellner*⁶ und *V. K. Prokofiev* mit Mitarbeitern¹⁰. In der Mehrzahl der Fälle wird dabei jedoch eine zusätzliche Hochfrequenzanregung zur besseren Aufrechterhaltung des Bogenbrandes empfohlen. Die vom Autor festgestellte Brauchbarkeit des Wechselstromdauerbogens ohne Zusatzanregung¹² gab Anlaß, diese weiter zu verfolgen und einen Vergleich mit den Ableuchtungsarten im Gleichstrombogen durchzuführen.

Methodik.

Spektrograph: Q 24 Carl Zeiss.

Optische Anordnung: Zwischenabbildung: Dreistufenfilter auf Spaltlinse (4, 20, 100% und 10, 50, 100% Durchlässigkeit); Spaltbreite 0,02 mm.

Bogen: Bogenstativ von *H. Albrecht* (Mineralog. Inst. Univ. Göttingen); Elektroden aus Spektralkohlen der Ringsdorff-Werke RW II, teilweise von Ruhstrat (in Abb. 2). Abmessungen der Kohleelektroden: 1,3 3,5—2,7 mm. Elektrodenabstand 3 mm, Stromstärke 6 Amp., Netzspannung 220 Volt.

Platten und Entwicklung: Perutz Spektralplatte blau 450. Hauff Metol-Hydrochinon 1 : 4 verdünnt, Entwicklung bei 18° 4 Minuten.

Auswertung: Zeiss-Schnellphotometer. Schwärzungskurve und Filtereichung mit Zwischenblende. Partielle Seideltransformation. Eichkurven und Auswertung nach dem freien Verfahren.

Vergleichende Untersuchungen.

Die zunächst zum Vergleich herangezogenen Intensität/Zeit-Diagramme (Stufenspektrogramme mit 8 sec Dauer der Einzelaufnahme) zeigen, daß bei Verdampfung und Anregung (als „Ableuchtung“ zusammengefaßt) der Analysensubstanz aus einer Elektrode im Wechselstrombogen bei sonst gleichen Bedingungen ein etwas ausgeglichenerer Kurvenverlauf gegeben ist als bei Ableuchtung aus der Anode, die bei höherer Elektrodentemperatur kürzere Zeit in Anspruch nimmt, oder der stärkeren Schwankungen unterworfenen Ableuchtung aus der Kathode im Gleichstrombogen. Die an je 20 Einzelmessungen durchgeführte Berechnung des mittleren Fehlers erwies, daß mit Wechselstrom eine geringe Verbesserung der Analysengenauigkeit bei der Gehaltsbestimmung von Ni und Co in Magnesiumsilikaten zu erreichen ist:

Element	Anode	Kathode	Wechselstrom
Ni (0,01—0,8% Oxyd)	± 13%	± 16%	± 10%
Co (0,02—2,0% Oxyd)	± 13%	± 15%	± 11%

Bei der Bestimmung von SiO_2 in technischen Flußspatkonzentraten¹³ ergab der Vergleich übereinstimmende Ergebnisse. Der im Wechselstrombogen wesentlich gleichmäßigere Kurvenverlauf der Intensität/Zeit-Diagramme versprach auch bei diesem Verfahren eine Steigerung der Genauigkeit [von ± 12,5% (m. F. der Einzelmessung) bei kathodischer Ableuchtung im Gleichstrombogen auf ± 8,0% bei Verwendung des Wechselstrombogens (Abb. 1)].

Ausführlich befaßten sich F. Rost und H. Hausner¹⁴ mit weiteren vergleichenden Untersuchungen über die Ableuchtungsarten im Kohledauerbogen bei der Ausarbeitung eines Analysenverfahrens zur Bestimmung von Eisenoxyd

in Quarzsanden⁵. Aus der Überlegung der „Gleichwertigkeit“ beider Elektroden im Wechselstrombogen brachte die Anordnung zweier gefüllter

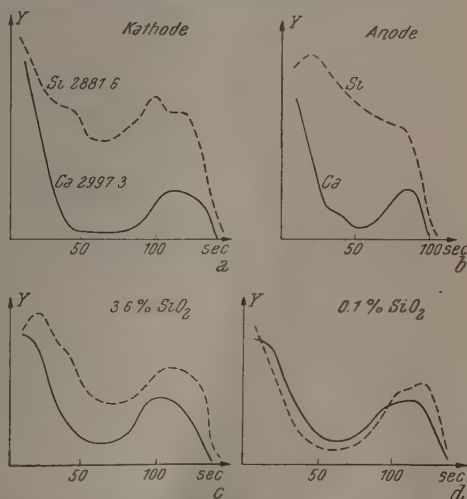


Abb. 1. Intensität/Zeit-Diagramme für die Ableuchtung quarzhaltigen Fluorits im Gleichstrombogen aus Kathode (a), Anode (b) und aus einer Elektrode im Wechselstrombogen (c und d bei verschiedenen Konzentrationen) (aus¹³).

Elektroden eine wesentliche Verbesserung. Diese Anordnung wurde „Doppelelektroden-Wechselstrombogen“ genannt. Der in den Intensität/Zeit-Diagrammen durchgeführte Vergleich zeigte deutlich den Vorteil gleichmäßigeren Verhaltens der Linien des Analyselements Fe und der der Bezugselemente (Si als „internal“, Ni als „external standard“). Bei der Auswertung der ΔY -Werte während des Ableuchtungsverlaufs (ΔY /Zeit-Diagramme in Abb. 2) ergab sich ferner, daß diese im Wechselstrombogen mit zwei Elektroden, die Substanz enthielten, über einen

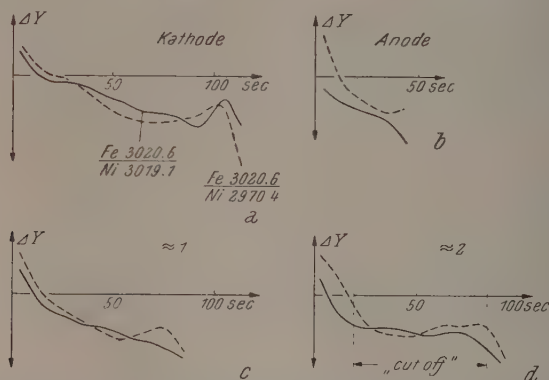


Abb. 2. ΔY /Zeit-Diagramme für die Ableuchtung eisenoxydhaltigen Quarzsandes (0,04% Fe_2O_3) aus Kathode (a) und Anode (b) im Gleichstrombogen und aus einer und zwei Elektroden im Wechselstrombogen (c und d)¹⁴.

längeren Zeitraum annähernd konstant blieben. Diese Konstanz blieb auch über einen größeren Konzentrationsbereich (0,02 bis 1,0% Fe_2O_3) erhalten.

Die Diagramme ließen erwarten, daß die Verwendung eines mittleren Zeitabschnittes (20 bis 85 sec in Abb. 2d) zur Analysenaufnahme nach dem sogenannten „cut off“-Prinzip¹⁷ die Analysengenauigkeit weiter erhöhen konnte. Die Ergebnisse sind im Vergleich mit den Fehlerberechnungen der anderen beschriebenen Verfahren über einen größeren Konzentrationsbereich in Abb. 3 zusammengestellt.

Zur Deutung der Ableuchtung im Wechselstrombogen.

Man kann zunächst den Wechselstrombogen als eine Art Abreißbogen mit 100maliger Zündung und Löschung pro sec betrachten. H. Bückert¹ schätzt die jeweilige Brenn- und Ruhedauer auf etwa eine Viertelperiode der Netzfrequenz. V. K. Prokofiev¹⁰ gibt für die Ruhedauer etwa 30% der Gesamtperiodenzeit an. Im Gegensatz zum Abreißbogen erfolgt aber im Wechselstromdauerbogen, wie er in vorliegender Untersuchung ohne „Fremdzündung“ verwendet wird, die Wiederzündung in jeder Halb-

periode durch die an den Elektrodenenden und in der Bogensäule dauernd genügend hohe Temperatur, die für Luft als Trägergas der Bogenentladung (Wechselstrom 50 Hz) nach *D. Th. J. Ter Horst*, *H. Brinkman* und *L. S. Ornstein*¹⁸ in der Bogensäule von 7000° auf etwa 3600° absinkt. Zu ähnlichen Werten gelangt auch *H. Witte*¹⁹.

Eine entscheidende Rolle spielt dabei einerseits die Wärmeleitfähigkeit des Elektrodenmaterials; die graphitiierten Spektralkohlen RW I (Ringsdorff) bringen den Wechselstrombogen leicht zum Verlöschen, der in der hier beschriebenen Form zwischen Metallelektroden nicht aufrecht erhalten werden kann. Auf der anderen Seite ist auch die Art des Trägergases der Bogenentladung auf die Konstanz der Ableuchtung und Löschneigung von Einfluß, da dadurch Zünd- und Brennspeisung des Bogens verändert werden können. Die praktische Erfahrung wurde durch vorläufige Versuche mit *H. Pfund* bestätigt, daß Erdalkalien als „Puffer“, mit Ausnahme des Magnesiums, bei niedrigen jeweiligen Spannungen einen gleichmäßigeren Bogenbrand bedingen, als Mg und Si in den hier analysierten Silikaten oder CuO als verdünnende Bezugssubstanz der Analysesubstanz (z. B. ⁷) (Abb. 4).

Die Höhe der letzten Spannungskurve hängt auch mit der pro Zeiteinheit geringeren in den Bogen gelangenden Substanzmenge zusammen und nähert sich der Kurvenform, die sich gegen Ende jeder Ableuchtung einstellt, wenn infolge der abnehmenden Materialmenge Zünd- und Brennspeisung stark ansteigen.

Eine Übereinstimmung zeigt der Wechselstrombogen mit dem Abreißbogen in der gegenüber dem Gleichstrombogen erhöhten Anregung der Funkenlinien^{8,19}. Die zu früheren Schätzungen¹² durchgeführten Messungen des Anregungswertes

$$A = \log \frac{J \lambda II}{J \lambda I}$$

an Ti II 3168,5 und Ti I 3186,5 Å zeigen für die verschiedenen Ableuchtungsarten folgende Vergleichszahlen:

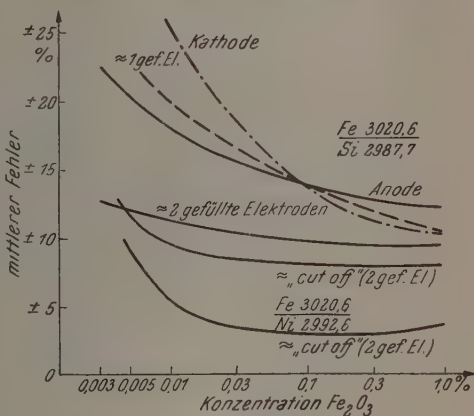


Abb. 3. Abhängigkeit des mittleren Fehlers der Gehaltsbestimmung (Fe₂O₃ in Quarzsand) von der Konzentration bei den verschiedenen Ableuchtungsarten¹⁴.

Kathode	0,12
Anode	0,19
Wechselstrom, 1 Elektrode gefüllt	0,40
Wechselstrom, 2 Elektroden gefüllt	0,32

Der beim Doppel Elektroden-Wechselstrombogen wieder geringere Wert ist durch die gegenüber dem Bogen mit nur einer gefüllten Elektrode erhöhte Substanzmenge bedingt, da sich allgemein der Anregungswert

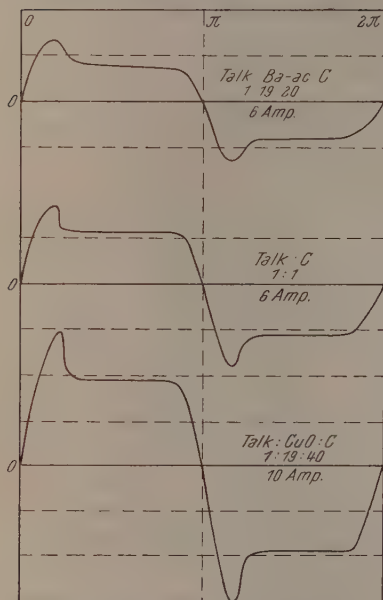


Abb. 4. Spannungsverlauf während einer Periode bei verschiedenen Analysenmischungen.

umgekehrt proportional zu der in der Bogensäule befindlichen Substanzmenge verhält. Die Untersuchungen über die physikalischen Bedingungen der Ableuchtung im Wechselstromdauerbogen sollen mit Prof. Dr. G. Scheibe und Mitarbeitern (Phys.-Chem. Institut der Techn. Hochschule München) fortgesetzt werden.

Anwendung des Doppel elektroden-Wechselstrombogens bei Problemen der Silikatanalyse.

Zu den bereits genannten Analysenverfahren der Bestimmung von SiO_2 in Fluorit¹³ und von Fe_2O_3 in Quarzsanden⁵ sollen im folgenden — in der Form einer vorläufigen Mitteilung — weitere Anwendungsbeispiele des Doppel elektroden-Wechselstrombogens gezeigt werden, die zur Zeit vom Verfasser mit H.-W. Kauczor bearbeitet werden.

1. Bestimmung accessorischer Elemente in Mg-silikaten.

Die zum Zwecke geochemischer Untersuchungen durchgeführten Bestimmungen erstreckten sich auf Ni, Co, Cr, Mn und Ti, deren Gehalte in den Grenzen von 0,003 und 1,0% (Oxyd) quantitativ zu erfassen waren. Infolge der vielfach zu erwartenden niedrigen Gehalte der „Spurenelemente“ mußte die gesamte Ableuchtungsdauer ohne Anwendung des „cut off“-Prinzips herangezogen werden.

Die grundsätzliche Schwierigkeit der „spektralen Gleichwertigkeit“ von natürlichen Analysensubstanzen und künstlichen, aus den Oxyden erhaltenen Eichmischungen konnte auch hier — ähnlich wie von R. Castro und R. Loude² — durch mehrstündiges Sintern bei 1150°C behoben

werden. Die röntgenographische Kontrolle nach der Debye-Scherrer-Methode ergab für natürlichen Talk und die im Verhältnis der Talkzusammensetzung zusammengemischten Oxyde nach jeweiliger Sinterung völlige Übereinstimmung; auch die Intensität/Zeit-Diagramme waren identisch.

Die Wahl des Eisens als Bezugselement (variable internal standard) bedingt eine Eisenbestimmung, die mittels der später beschriebenen Bariumacetatmethode durchgeführt wurde, sowie eine Auswertung analog dem von *R. O. Scott*¹⁶ beschriebenen Verfahren. Mit Eisen als Bezugselement ergaben zehn vorläufige Messungen eine Reproduzierbarkeit von $\pm 2,6\%$.

2. Bestimmung der Hauptelemente in Mg-silikaten und Kesselschlacken.

Zur spektralanalytischen Bestimmung der Hauptbestandteile und damit der chemischen Zusammensetzung werden in der Literatur Methoden beschrieben, die Erdalkaliverbindungen, meist des Ba, als Puffer und verdünnende Bezugsbasis der Analysensubstanz verwenden. Die Erdalkalien (außer Mg) gewährleisten gleichzeitig als Trägergas der Entladung eine gleichmäßige Ableuchtung. *E. J. Fitz* und *W. M. Murray*³ benützen Bariumnitrat, ebenso unter Anwendung ihrer Methode *W. Rennhackkamp*¹¹, *G. W. Marks* und *E. V. Potter*⁹ Bariumcarbonat und *F. Hegemann* und *H. Zoellner*⁶ Bariumoxyd.

Unter den zur Auswahl stehenden Bariumsalzen wurde nach vergleichenden Prüfungen in vorliegender Arbeit das Bariumacetat (p. a.

Tabelle der mittleren Fehler der Gehaltsbestimmung.

Mg-silikate				Kesselschlacken		
	Belichtungszeit nach cut off					
	23.—90. sec			31.—90. sec		
	Linien	Bereich	m. F.	Linien	Bereich	m. F.
Fe ₂ O ₃	Fe 3059,1 Ba 3071,6	3—20%	± 2,6%		3—20%	± 2,6%
Al ₂ O ₃	Al 3082,2 Ba 3071,6	3—23%	± 3,5%		10—35%	± 2,0%
CaO	Ca 3158,9 Ba 3071,6	1—15%	± 3,5%		5—38%	± 4,7%
MgO	Mg ^{II} 2790,8 Ba ^{II} 2771,4	9—38%	± 9,5%	Mg 2852,1 Ba 3071,6	0,5—3%	± 9,0%
SiO ₂	Si 2987,7 Ba 3071,6	30—65%	± 3,6%	Si 2881,6 Ba 3071,6	28—50%	± 4,4%

Riedel-de Haen) als besonders geeignet gefunden. Es zeichnet sich durch hohe Reinheit aus und kann durch Erhitzen auf 150° von seinem Kristallwasser befreit werden. Beim Stehen an der Luft nimmt es dies nicht wieder auf.

Die Bestimmung der Hauptbestandteile und der in Gehalten über 1,0% auftretenden Nebenbestandteile (außer Alkalien) wurde so ausgeführt, daß die Analysesubstanz mit Ba-acetat und Ringsdorff-Spektralkohlepulver „RW B“ im Verhältnis 1:19:20 vermischt und in die Bohrung der Elektroden gebracht wurde. Als Eichsubstanzen dienten zunächst chemisch analysierte alkalifreie Magnesiumsilikate und in einer zweiten Reihe technische Kesselschlacken. Unter Anwendung des „cut off“-Prinzips wurden die in vorstehender Tabelle zusammengefaßten Ergebnisse erzielt.

Zusammenfassung.

Der aus dem Vergleich verschiedener Ableuchtungsarten im Kohledauerbogen entwickelte „Doppelelektroden-Wechselstrombogen“ zwischen zwei substanzgefüllten Elektroden wird in seinen physikalischen Bedingungen zu erklären versucht und auf die Analyse von accessorischen Elementen in Magnesiumsilikaten angewendet. Die Bestimmung der Hauptbestandteile in Magnesiumsilikaten und Kesselschlacken (ohne Alkalien) wird unter Verwendung von Bariumacetat als verdünnende Bezugsbasis durchgeführt.

Summary.

An attempt is made to explain, with respect to its physical conditions, the “double electrode-alternating current arc” between two electrodes filled with material. This concept is developed from a comparison of the various kinds of glow in carbon permanent arcs. It is applied to the analysis of accessory elements in magnesium silicates. The determination of the chief constituents in magnesium silicates and boiler scales (without alkalies) is conducted with the use of barium acetate as diluting reference basis.

Résumé.

On cherche à comparer les différentes sortes d'éclairement dans l'arc permanent au charbon par la méthode de l'arc alternatif à deux électrodes entre électrodes remplies de substance et à les expliquer d'après les conditions physiques en les appliquant à l'analyse des éléments accessoires dans les silicates de magnésium. Le dosage des constituants majeurs dans ces silicates et dans les scories de chaudières (sans alcalis) a été effectué avec l'acétate de baryum comme diluant.

Diskussion.

Mr. *Parisot* (Epinay-sur-Seine): Les deux électrodes étant identiques et chargées de la matière à analyser, comment la matière tient-elle dans l'électrode supérieure ?

H. Rost: Beide Elektroden besitzen die gleiche Form und sind jeweils mit der gleichen Mischung gefüllt. Der Doppelstrombogen steht vertikal. Versuche mit quergestelltem Bogen zeigen die gleiche Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und bringen keinen Vorteil.

H. Pfeilsticker (Stuttgart): Wurde zum Vergleich auch die Genauigkeit des hochfrequenzgezündeten Wechselstrombogens, auch des Dauerbogens, untersucht? Die Pause bis zur Wiederzündung ist hier länger als beim „wärmegezündeten“ Wechselstrombogen. Bei Kohleelektroden muß Vorsorge getroffen werden, daß wirklich ein hochfrequenzgezündeter Wechselstrombogen vorliegt und nicht ein wärmegezündeter.

H. Rost: Vergleiche des „wärmegezündeten“ und „hochfrequenzgezündeten“ Wechselstrombogens wurden nicht durchgeführt.

H. Szejda (Wien): Bestätigung der Angaben des Vortragenden bezüglich der guten Verwendbarkeit des Wechselstrombogens. Auch wir verwenden keine Stabilisierung. Wesentlich ist die Verwendung von Kohle und nicht von Graphit, da infolge der besseren Wärmeleitfähigkeit des Graphits der Wechselstrombogen von selbst auslöscht, worauf schon beim IV. Kolloquium in Münster hingewiesen wurde.

H. van Calker (Münster i. W.): Es scheint wichtiger, darauf zu achten, ob die Elektroden graphitisiert sind oder nicht, als darauf, ob geringe Verunreinigungen vorhanden sind; denn diese spielen gegenüber den vielen Trägern aus dem Analysenmaterial sicher eine untergeordnete Rolle. Wichtig scheint allein die Temperatur, auf die das Wärmeleitvermögen der verwendeten Kohleelektroden wesentlichen Einfluß hat.

Mr. Michel (Billancourt): Vous utilisez une électrode supérieure creusée, que vous remplissez avec la poudre à analyser; cette électrode est renversée. Lors du passage de l'arc, cette électrode ne se dilate-t-elle pas, ce qui aurait pour effet de faire tomber tout ou partie de la poudre?

H. Rost: Ein Herausfallen des Analysenmaterials aus der oberen Lochelektrode wurde nicht beobachtet.

H. Holdt (Stuttgart): Wie sind die Maße der Bohrungen? Wurden auch tiefe Krater verwendet?

H. Rost: 3,5 : 1 mm, Abbranddauer 120 bis 150 Sekunden. Tiefe Bohrungen wurden nicht verwendet.

H. Addink (Eindhoven): Warum wurde Bariumacetat verwendet?

H. Rost: Bariumacetat wird sehr rein erhalten, ist leicht entwässerbar, nimmt dann kein Wasser mehr auf und carbonatisiert nicht mehr an der Luft. Die Abbrandeigenschaften sind sehr gut.

Literatur.

- ¹ H. Bückert, *Spectrochim. Acta* **4**, 525 (1952).
- ² R. Castro und R. Loude, *Spectrochim. Acta* **4**, 496 (1952).
- ³ E. J. Fitz und W. M. Murray, *Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.* **17**, 145 (1945).
- ⁴ M. F. Hasler und J. W. Kemp, *J. Opt. Soc. Amer.* **38**, 1103 (1948).
- ⁵ H. Hausner und F. Rost, *Glastechn. Ber.* **27**, 160 (1954).
- ⁶ F. Hegemann und H. Zochner, *Glas-Email-Keramo-Technik* **3**, 1 (1952).
- ⁷ E. K. Jaycox, *Analyt. Chemistry* **22**, 1115 (1950).
- ⁸ H. Kaiser und M. Sohn, *Spectrochim. Acta* **2**, 81 (1944).
- ⁹ G. W. Marks und E. V. Potter, *U. S. Bur. Mines, Rep. Invest.* 4461 (1949).

- ¹⁰ *V. K. Prokofiev, G. P. Startsev und K. I. Taganov*, Ref. Spectrochim. Acta **4**, 533 (1952).
- ¹¹ *W. Rennhackkamp*, South African Ind. Chem. **3**, 26 (1949).
- ¹² *F. Rost*, Z. angew. Physik **1**, 136 (1948).
- ¹³ *F. Rost und H. W. Kauczor*, Z. analyt. Chem. **142**, 199 (1954).
- ¹⁴ *F. Rost und H. Hausner*, Z. angew. Physik **6**, 275 (1954).
- ¹⁵ *G. Scheibling*, Bull. soc. Franc. mineral. **71**, 259 (1948).
- ¹⁶ *R. O. Scott*, J. Soc. Chem. Ind. **65**, 291 (1946).
- ¹⁷ *L. W. Strock und G. E. Heggen*, J. Opt. Soc. Amer. **37**, 29 (1947).
- ¹⁸ *D. Th. J. Ter Horst, H. Brinkman und L. S. Ornstein*, Physica II **7**, 652 (1935).
- ¹⁹ *H. Witte*, Z. Physik **88**, 415 (1934).

Geochemical Department, Geological Survey of Sweden, Stockholm 50.

Spectrochemical Analyses of Igneous Rocks, Sediments, and Ores.

By

Sture Landergren and William Muld.

With 1 Figure.

(Received December 9, 1954.)

Introduction.

In geochemical work a great number of analyses of rocks and ores of different kinds is needed, i. a. for statistical computations, since the major interest at present is preferably concerned with the variation of elements in different geological milieus. In addition, a great number of analyses are also desired in order to support field geological studies and geological prospecting for ores and other mineral sources.

In order to meet these desiderata we have worked out an analytical technique in the Geochemical Laboratory of the Geological Survey of Sweden for the determination of both major and minor constituents in rocks, sediments, and different kinds of ores with a reasonable claim on accuracy and rapidity of analysis. The analytical technique is a combination of careful chemical preparation of samples to be analysed and employment of a suitable spectrographic technique. Much stress has been laid upon the chemical pre-work to bring the samples into a uniform state so that the working analysts are able to apply similar spectrographic methods to the utmost possible extend in order to increase both the accuracy and rapidity of analysis.

The Course of Analysis.

The pulverized sample is passed through a sieve (85 DIN) and divided into three parts: one for the determination of the major constituents, one for the minor constituents, and one for special analyses.

The determination of the major constituents. 200 mg sample is mixed with 500 mg Li_2CO_3 and 900 mg H_3BO_3 and fused in a graphite crucible at 1000°C for about ten to twenty minutes. The cooled melt is pulverized and again passed through a 85 DIN sieve. The powder is mixed with purified graphite (suitable for making pellets) to equal amount, whereafter the mixture is pressed to pellets at 14000 kg/cm^2 . The pellets are 0.5 inch in diameter and 4 mm thick. The pellet is put in a suitable electrode

holder in the spectrograph stand and serves as upper electrode. As counter-electrode serves a 6-mm graphite rod the top of which is conically drilled with an angle of 120° . The spark gap is 2 mm. The spectrum is emitted by means of a high tension spark of about 8000 volts. (We have hitherto used a *Feussner* spark unit.) The photographic plates used are Ilford process plates. The time of exposure is two minutes.

The spectrum thus obtained is comparatively weak so that only the strongest and for analyses most useful spectral lines of the major constituents appear and with practically no background. In order to facilitate the photometric measurements we use a three step filter close before the slit of the spectrograph with 100, 20, and 4 per cent of light transmittance respectively. Since the spectrum is rather weak with only few spectral lines visible the risk of coincidences is practically eliminated so that any good spectrograph of medium dispersion (for example Hilger "Medium" or Zeiss "Q 24") can be used with a slit opening of 0.02 mm. By means of this technique the following elements are determined: Si, Al, Fe, Mg, Ca, Ti, Mn, and in sulfide ores further Cu, Zn, and Pb.

The alkalis are determined by means of spectral analysis of solution. For this purpose a part of the pulverized melt (see above) is dissolved in 2 N nitric acid and the spectrum of the solution—moderately diluted—is obtained by means of the air-acetylene flame method, worked out by *H. Lundegårdh*². The lithium line 6707 Å serves as internal standard. The spectrograph used is a Hilger "Intermediate".

For the other major constituents we sometimes use suitable Co-lines as internal standard. In such cases 5 per cent by weight of CoO is added to the mixture to be fused. In most rock analyses, however, silica lines serve as internal standard. This can be done for the following reason. In a silicate rock the sum of SiO_2 + the sum of the oxides of the elements mentioned above + loss of ignition = 100 (as a good approximation). The contents are in weight per cent.

Thus:

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{TiO}_2 + \text{MnO} = \\ = 100 - (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{loss of ignition}) = K. \end{aligned}$$

The loss of ignition has got to be determined in all samples to be analysed. The content of alkalis is determined as described above. Now each ratio metal oxide/ SiO_2 is measured and the calibration curves of the ratios are drawn up.

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 + \dots = K' = (K - 1)/\text{SiO}_2, \text{ and consequently:} \\ \text{SiO}_2 = (K - 1)/K'. \end{aligned}$$

If necessary a correction for the degree of oxidation of Fe must be made, but in general this has but little influence on the results.

Table I. Chemical and Spectrochemical Analyses of five Swedish pre-Cambrian granites.

Abbreviations: ch = chemical and sp = spectrochemical analyses; cv = coefficient of variation.

	cv	I		II		III		IV		V	
		ch	sp	ch	sp	ch	sp	ch	sp	ch	sp
SiO ₂	3.5 (25)*	79.11	80.8	74.02	75.4	68.52	66.5	70.41	68.1	77.58	74.5
TiO ₂	3.0 (25)	0.08	0.05	0.19	0.12	0.57	0.66	0.32	0.31	0.04	0.04
Al ₂ O ₃	3.4 (25)	12.44	12.7	13.04	13.6	14.44	14.0	15.32	17.4	12.12	14.0
Fe ₂ O ₃	2.6 (25)	0.28	0.24	2.61	2.85	5.20	6.03	2.03	2.24	1.16	1.15
MnO	2.9 (25)	0.002	0.01	0.04	0.07	0.08	0.11	0.02	0.04	0.04	0.02
MgO	2.8 (25)	0.25	0.22	0.22	0.16	0.73	0.72	0.47	0.42	0.04	0.03
CaO	3.1 (22)	0.30	0.29	1.80	1.62	3.32	2.84	1.46	1.46	0.36	0.49
Na ₂ O	2.8 (18)	6.69	6.05	3.22	3.12	3.57	3.61	3.66	4.07	3.68	3.93
K ₂ O	3.0 (18)	0.38	0.48	4.04	3.75	2.79	3.01	5.47	5.13	4.71	4.12

* The figures in brackets are the numbers of analyses on which the calculation of the coefficients of variation is based.

Table I demonstrates some of the first results obtained by means of the technique described. As seen from the table the reproducibility of the results in terms of coefficients of variation are rather encouraging and they will probably become more accurate by increasing practice of the working analysers in the laboratory. The results are rather close to the chemical analyses, the errors of which—as usually—are unknown.

Table II gives a survey of the spectral lines used.

The determination of minor constituents. One part of the sample is mixed with purified carbon powder in the ratio 1:2 or 1:4 and the minor constituents are spectrochemically determined by means of the well-known carbon arc cathode layer method of *R. Mannkopff* and *Cl. Peters*³ either in its primordial form or somewhat modified depending on the elements to be determined. In this way the small silver contents in

Table II. A Survey of the spectral lines used.

Element	Spectral line (Å)	Internal standard (Å)
Si	2507	—
Al	2093	Si 2507
Fe	2599 3020	Si 2507
Mg	2795 2803	Si 2507
Ca	3159 3179	Si 2507
Ti	3085 3349	Si 2507
Mn	2576	Si 2507
K	7664 7699	Li 6707
Na	5890 5896	Li 6707
Cu	3274	Li 3233
Zn	3345	Li 3233
Pb	2833	Li 3233
Ag	3281	Pd 3259
Au	2427	Be 2348

sulfide ores are determined with sufficient accuracy, as seen from Table III below. The palladium line 3259 serves as internal standard for the silver determinations. The spectrograph used is a Hilger large quartz. The plates used are Ilford chromatic. The spectrum is emitted in d. c. arc of 8 amps. Time of exposure is 30 sec.

The determination of gold in copper ores. 2 g of the pulverized sample is treated with 40 ml aqua regia (one part HNO_3 + three parts HCl). The aqua regia is added twice and each time evaporated on the water bath. Then the mixture is moistened with diluted hydrochloric acid and

again heated on the water bath to dryness. This procedure is repeated twice. Now 10 ml hydrochloric acid and 2–3 g citric acid is added and diluted with water to 150 ml. The non-soluble matter is filtered off and gold together with copper is precipitated with hydrogen sulfide. The sulfides are filtered off and carefully washed with water containing a minute quantity of hydrochloric acid. The precipitate is then dissolved in aqua regia (about 15 ml), evaporated on the water bath and then diluted with water.

Table III. A Comparison between Chemical (ch) and Spectrochemical (sp) Analyses of Silver.

Analysis No.	Content of Ag in ppm.	
	ch	sp
1	9	10
2	67	76
3	9	8
4	5	6
5	5	6
6	—	7
7	4	5
8	3	3

The solution is evaporated to 5 ml and 1 ml of a solution containing 0.5 mg Be^{2+} pro liter is added (Be serves as internal standard).

The solution is put on the flat top level of a 5-mm carbon rod heated to about 100°C . After the solvent is evaporated the carbon rod is put in the spectrograph stand as lower positive electrode. As the negative counter electrode a carbon rod of the same size and shape serves. The spectrum is obtained in the interrupted d. c. arc (the *Pfeilsticker* method) at 8 amps and 100 discharges a minute. The spectrograph is Zeiss "Q 24" with a three step filter before the slit (0.01 mm). Time of exposure is 30 sec. and the plate used is Ilford chromatic. By means of this technique gold can be determined down to 0.5 ppm. Au with an accuracy, in terms of coefficient of variation, of $\pm 5\%$.

Acknowledgement.

We wish to express our gratitude to Mrs. E. Soo, who has worked out the technique for the determinations of silver and gold.

Summary.

A survey is given of the technique for spectrochemical analyses of igneous rocks, sediments, and ores applied in the geochemical department of the geological survey of Sweden.

The pulverized samples to be analysed are divided into three parts: one for the determination of the major constituents, one for the minor constituents and one for special analyses.

The determination of the major constituents is a combination of a careful chemical preparation in order to homogenize the samples and a subsequent spectrographic analysis by means of methods depending on the elements to be determined: a high tension spark in general and for the alkalis the air-acetylene flame method (*Lundegårdh*).

The minor constituents are usually determined by means of the carbon arc cathode layer method (*Mannkopff-Peters*), either in its primordial form or somewhat modified.

In some cases, for example gold analyses, a solution of the sample is evaporated on a heated carbon rod serving as anode and the spectrum is emitted by means of a d. c. interrupted arc (*Pfeilsticker*).

Zusammenfassung.

Es wird eine Übersicht des Verfahrens zur spektrochemischen Analyse von Eruptivgesteinen, Sedimenten und Erzen gegeben, wie es in der Geochemischen Abteilung der Geologischen Anstalt in Schweden angewendet wird.

Das pulverisierte Analysenmaterial wird in drei Teile geteilt: einer für die Bestimmung der Hauptbestandteile, ein zweiter für die der Nebenbestandteile und ein dritter für Spezialanalysen.

Die Bestimmung der Hauptbestandteile erfolgt durch Kombination sorgfältiger chemischer Bearbeitung zur Homogenisierung der Probe und nachfolgender spektrographischer Analyse mit Hilfe von Methoden, die von der Art des zu bestimmenden Elementes abhängen: im allgemeinen im Hochspannungsfunken und für die Alkalien die Photometrie einer Luft-Acetylen-Flamme (*Lundegårdh*).

Die Nebenbestandteile werden gewöhnlich im Kohlebogen nach der Kathodenglimmschichtmethode von *Mannkopff* und *Peters* bestimmt, entweder in der ursprünglichen oder in einer etwas modifizierten Form.

In manchen Fällen, z. B. bei Goldanalysen, wird eine Lösung der Probe auf einem erhitzten Kohlestab eingedampft, der als Anode dient, wobei das Spektrum im unterbrochenen Gleichstrombogen (*Pfeilsticker*) emittiert wird.

Résumé.

Description des techniques d'analyse spectrochimique des roches, sédiments et minerais utilisées en Suède dans la section géochimique du service géologique. Les échantillons à analyser sont pulvérisés et divisés en trois parties: une pour la détermination des constituants principaux, une pour les constituants secondaires et une pour les dosages particuliers. La détermination des constituants principaux comporte d'abord une préparation chimique très soignée afin d'homogénéiser les échantillons, soumis ensuite à l'analyse spectrographique

à l'aide de méthodes différentes suivant les éléments analysés: en général étincelle à haute tension et pour les alcalins, la méthode de la flamme air-acétylène (*Lundegårdh*). Les constituants secondaires sont habituellement déterminés par la méthode de la couche cathodique de l'arc au carbone (*Mannkopff-Peters*), aussi bien dans sa forme première que dans une forme modifiée. Dans certain cas, par exemple analyse d'or, on évapore une solution de l'échantillon sur une électrode de carbone servant d'anode; le spectre est produit par un arc interrompu (*Pfeilsticker*).

Diskussion.

H. *Pariset* (Epinay sur Seine): Wie sind die Dimensionen und die Reinheit des für die Schmelze verwendeten Graphittiegels? Wird er gegen Oxydation geschützt?

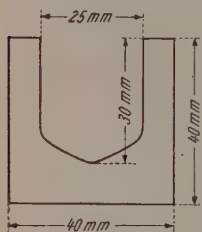


Abb. 1.

H. *Landergren*: Als Material wird gewöhnlicher Tiegelgraphit von 40 mm Durchmesser verwendet (s. Abb. 1). Die Reinheit ist nicht besonders hoch, aber das ist ohne Einfluß auf die Analysengenauigkeit.

H. *Milbourn* (Witton): I was glad to note that Dr. *Landergren* paid little attention to details of his spectrographic technique. In general, two investigators will develop methods which differ in detail but which lead to similar results. An attempt to compare the two methods step by step is of no great value, because each method should be regarded as a consistent whole. Discussion of detail is therefore frequently sterile.

References.

¹ M. F. *Hasler* and F. *Barley*, The Direct Reading Analysis of Steel Making Slags. Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1952.

² H. *Lundegårdh*, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente. Jena, 1929.

³ R. *Mannkopff* and Cl. *Peters*, Z. Physik 7, 444 (1931).

Analytisches Laboratorium des Hauptpunzierungs- und Probieramtes, Wien.

Ein Beitrag zur Lösungsspektralanalyse.

Von

H. Svejda.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. November 1954.)

Der immer mehr steigende Einsatz von Rein- und Reinstmetallen einerseits und von Altmetallen — bedingt durch die heutigen Zeitumstände — andererseits, stellt immer höhere Anforderungen an Empfindlichkeit und Geschwindigkeit der Analyse. Vor allem bei der Bewertung und Klassifizierung von Altmetallen ist die Geschwindigkeit zur Senkung der Kosten von Wichtigkeit.

Das sich hiermit ergebende Problem einer raschen und empfindlichen Durchschnittsermittlung großer, zum Teil in ihren Gehalten sehr verschiedener Materialmengen kann vorzüglich durch die Lösungs-Spektralanalyse gelöst werden.

Die Lösungsspektralanalyse hat sich aber trotz der bekannten Vorzüge in den metallanalytischen Laboratorien nur wenig durchgesetzt, da den Vorzügen erhebliche Nachteile im Apparativen und in der Handhabung entgegenstehen. Betrachtet man die Hilfsmittel der Spektralanalyse von Lösungen, so findet man zwar ein reichhaltiges Repertoire von Hilfsgeräten und Trägerelektroden, mit deren Hilfe die Lösung oder deren Trockenrückstand zum Leuchten gebracht wird. Diese sind aber zum Teil sehr kompensiös und kompliziert und oft recht wenig stabil, ebenso ist die Justierung oft nicht *rasch* und *exakt* möglich. Die meisten dieser Vorrichtungen benötigen auch relativ große Volumina an Probenflüssigkeiten, die vornehmlich bei der Prüfung von Edelmetallen oft nicht vorliegen werden¹.

Die Verwendung von saugfähigen Elektroden, sei es Kohle, eloxierte Metalle oder Metallpreßlinge, bedingt einen oft beträchtlichen Aufwand zur Herstellung und Präparierung, den man bei Schnellanalysen gerne vermieden sähe. Neben Störungen durch selektive Adsorption und ungleichmäßiges Einsickern ergibt sich bei der Verwendung poröser Trägermaterialien aber vor allem oft nicht die volle Nachweisempfindlichkeit, da die Lösung in die Tiefe versickert und daher nicht die Gesamt-

substanz dem Funken dargeboten wird. Verwendet man aber Metalle als Trägermaterial, so wird die Nachweisempfindlichkeit sehr gesteigert².

Ein für die Dauer einer spektrographischen Analyse zeitbestimmender Vorgang ist des weiteren das Wechseln und Justieren der Prüflinge bzw. der Teste. Nun zeichnet sich unter allen bekannten Halte- und Justiervorrichtungen das Petrey-Stativ durch rasche Handhabung zufolge einfachster Elektrodenformen und Justierung aus³. Es wurde daher nach einer Möglichkeit gesucht, die Vorteile, die sich aus der kombinierten Anwendung von Metallträgerelektroden und Petrey-Stativ ergeben, auf die Lösungsspektralanalyse auszudehnen und eine Form der Trägerelektroden zu finden, die es gestattet, Lösungen auf dem Petrey-Stativ abzufunken.



Abb. 1. Bohrlehre für die Napf-scheibenelektroden.

Als Trägerelektroden kamen genormte, angeätzte Blechscheiben zur Anwendung, auf die ein gemessener Anteil der Lösung aufgetropft wurde. Die durch das Anätzen in Verbindung mit der Walzstruktur bedingte unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit ergab eine ungleichmäßige Verteilung der Lösung; dies konnte auch durch Zugabe von Netzmitteln nicht behoben werden. Dadurch bedingt ergaben sich erhebliche Schwankungen der Absolutintensität der Analysenlinien. Diesem Übelstand wurde erst durch Bohren seichter Näpfchen in die Scheiben abgeholfen. Diese Näpfchen haben gleichen Durchmesser und vor allem konstante Tiefe,

so daß eine genaue Justierung der Funkenstrecke möglich ist. Damit ist aber auch ein konstantes Volumen erreicht und es erübrigt sich die Verwendung kalibrierter Meßpipetten und vor allem der Meßvorgang selbst. Die Füllung erfolgt mit Kapillaren; als Endpunkt der Füllung kann man den Moment ansehen, in dem sich die einlaufende Lösung aus der auf den Näpfchengrund aufgesetzten Kapillare zu einem Ring schließt. Dieses Kriterium ist scharf beobachtbar. Um Differenzen in der Oberflächenspannung auszugleichen, soll ein passendes Netzmittel zugesetzt werden. Die gefüllten Napf-scheibenelektroden werden unter einem Oberflächenstrahler eingetrocknet. Nach dieser Methode lassen sich die Elektroden schnell herstellen, die Justierung ist einfach, rasch und exakt und die Vorteile der Metallträger sind erreicht. Das Material dieser Trägerelektroden ist für salzsaure Lösungen Kupfer, für salpetersaure Probenflüssigkeiten Aluminium höchster Reinheit. Damit kann der uns zur Zeit interessierende Analysenbereich erfaßt werden. Die Näpfchen sind 1 mm tief und haben 7 mm Durchmesser. Der obere Rand ist gebrochen.

Bei der Herstellung der Nöpfchen ist es empfehlenswert, sich einer Bohrlehre zu bedienen, damit sich der Bohrer nicht verläuft und die Nöpfchen gleichen Durchmesser und gleiche Gestalt erhalten. Weiterhin wird damit ein Verbiegen der Scheiben vermieden und deren einfache Justierungsmöglichkeit erhalten. Eine solche leicht herstellbare Vorrichtung ist aus der Abb. 1 zu ersehen.

Als Gegenelektroden dienten zunächst Stäbchen aus den entsprechenden Reinmetallen. Da sich hierbei aber — vornehmlich bei Kupfer — ein starker Untergrund ergab, wurde generell Kohle verwendet. Bei dieser Anordnung ist das Verhältnis des *Durchmessers* der Nöpfchen zum *Durchmesser* der Gegenelektrode wichtig, damit der Funke nicht auch über den nicht mit Lösung bedeckten Rand spielt, sondern nur zwischen Gegenelektrode und Napfboden übergeht.

Wir drehen die Kohle auf 2 mm ab, funken sie 1 Minute auf einer reinen Kupfer- oder Aluminiumscheibe vor, wodurch sich die sogenannte natürliche Elektrodenform⁴ und damit eine gleichbleibende, sich stets selbst erneuernde Elektrodenoberfläche einstellt. Mit dieser Form einer Gegenelektrode, deren Oberfläche annähernd eine Äquipotentialfläche (*Rogowsky-Profil*)⁵ darstellt, haben wir die besten Erfahrungen gemacht, da sie in einem Laboratorium mit sehr heterogenem Aufgabenkreis die universellst anwendbare und vor allem am einfachsten und schnellsten einsatzbereit ist.

Die Kosten dieser Kombination sind gering, da der Verbrauch der teuren Kohle weitgehend eingeschränkt ist und die Napfscheibenelektroden oftmals verwendet werden können.

Zur Zeit untersuchen wir noch eine weitere Verwendungsmöglichkeit dieser neuen Elektrodenform. Pulverförmige Proben von Nichtleitern werden bei Funkenanregung bevorzugt zu Briketten gepreßt, die dann stationär oder als Drehelektroden verwendet werden. Dazu sind verschiedene Vorrichtungen erforderlich, die zum Teil kostspielig sind. Die Pulver können mit einer einfachen Stempelpresse auf diesen Träger-elektroden direkt in die Nöpfchen eingedrückt werden, ohne andere

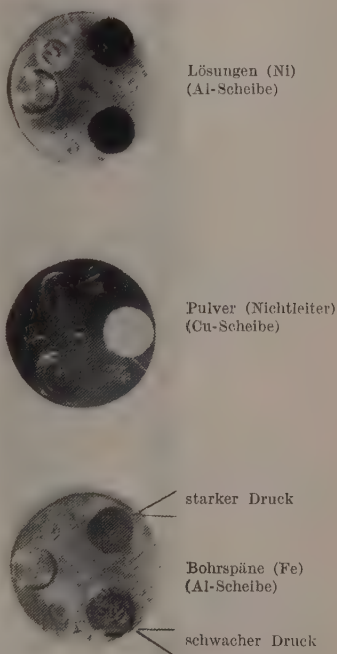


Abb. 2. Napfscheibenelektroden mit verschiedenen Füllungen.

Hilfsgeräte — besonders Matrizen — zu benötigen. Besonders eignen sich diese Napfscheibenelektroden für die drucklose Verfestigung der Pulver mittels Zaponlack⁶ oder Haftlösung⁷, wobei die Nöpfchen wieder als leicht handhabbare Portionierer fungieren.

In Abb. 2 sind Napfscheibenelektroden mit Füllung abgebildet. Gleichzeitig wird auch die prinzipielle Möglichkeit gezeigt, Metall-Späne und -Pulver in die Nöpfchen einzudrücken. Dadurch können dispergierte Metalle mit einer Oberfläche versehen werden, die den

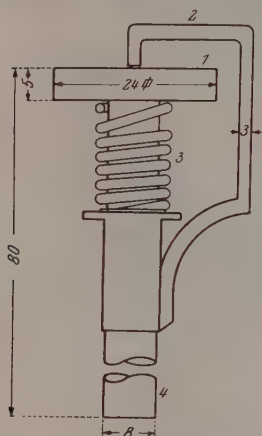


Abb. 3. Stativ für die Napfscheibenelektroden.



Abb. 4. Stativ mit eingeklemmter Napfscheibenelektrode in einem handelsüblichen Funkenstativ gehalten.

Anforderungen der quantitativen Analyse gerecht wird. Trotz der durch den geringen Materialbedarf bedingten verminderten Festigkeit solcher Verpressungen wird eine Bruchgefahr durch die Unterlage vermieden. Aber auch das Problem der Halterung solcher Probenformen wird damit einfach gelöst und die reproduzierbare Einführung in die Funkenstrecke ermöglicht.

Im Laufe der Arbeiten zeigte es sich, daß das Petrey-Stativ noch nicht die volle Ausschöpfung der Arbeitsgeschwindigkeit ergab.

Die Abb. 3 zeigt die Konstruktion eines einfachen Statives, das besonders für diese Methode entwickelt wurde, aber auch sonst noch vielseitig, insbesondere bei flachen Proben anwendbar ist. Es besteht aus einer massiven Kupferplatte (1), auf die die mit z. B. drei Nöpfchen versehenen Scheibenelektroden aufgelegt werden. Um thermische und elektrische Kontaktfehler weitgehend auszuschließen, werden die Napfscheibenelektroden mit einem Bügel (2) und einer Feder (3) auf diese

Kupferplatte aufgepreßt. Dadurch können die Scheibchen aber auch um ihren Mittelpunkt gedreht werden, so daß ohne Neujustierung die neue Probe abgefunkt, der Arbeitsgang also beschleunigt und weiter vereinfacht werden kann. Mit einem Eisenstab (4) wird dann diese Haltevorrichtung auf einem handelsüblichen Funkenstativ festgehalten (Abb. 4). Nach den jetzigen Erfahrungen mit dieser Kombination kann noch folgende Verbesserung angebracht werden, die bei einem neuen Modell auch berücksichtigt werden soll. Bringt man hinter jedem Napf am Rande der Scheibenelektrode eine Kerbe und am Stativ eine Feder an, die in diese Kerbe einrastet, so ist die Vorrichtung weiter automatisiert und die Arbeitsgeschwindigkeit erhöht.

Zusammenfassung.

Um auch Lösungen auf dem Petrey-Stativ abfunken zu können, wird eine neue Elektrodenform (Napscheibenelektrode) aus Metall verwendet. Ein im Laufe der Arbeiten entwickeltes Stativ gibt mit dieser Elektrodenform eine Kombination, mit der die Forderung nach erhöhter Arbeitsgeschwindigkeit und besserer Nachweisempfindlichkeit in der Lösungsspektralanalyse erfüllt wird.

Summary.

In order to spark off solutions from the Petrey-holder, use is made of a new form of electrode, namely the cup-disk electrode, they are made of metal. A holder developed during the course of the studies produces, in combination with this form of electrode, an apparatus which meets the demands for greater speed and better sensitivity in solution spectral analysis.

Résumé.

On emploie une nouvelle forme d'électrodes (électrodes coupelle-disque) afin de permettre l'étincelage de solutions sur un support de Petrey. Les nouvelles électrodes sont métalliques. Dans le cours de cette étude, on a construit un support qui, conjointement avec les électrodes de cette nouvelle forme, permet une plus grande rapidité et une plus grande sensibilité dans l'analyse spectrale des solutions.

Diskussion.

H. Fischer (Frankfurt/Main): Wie genau können Sie die Näpfchen füllen?

H. Svejda: Ich kann Ihnen keine absoluten Werte sagen. Als Füllkriterium wählte ich das Schließen des Flüssigkeitsringes. Ich konnte durch mehrfache Überprüfung des Einfüllens mit Kapillaren, die zwei empirische Marken trugen, feststellen, daß das Füllvolumen auf diese Weise praktisch konstant gehalten werden konnte. Für wesentlich halte ich aber den Zusatz eines Netzmittels.

H. Menzies (London): Wie groß sind die Fehler Ihrer Methode?

H. Svejda: Die Methode wurde als Schnellverfahren zur Durchschnittsermittlung großer Materialmengen, vorwiegend Altmetall, entwickelt. Daher auch die Wahl der Lösungsanalyse. Da wir einen großen, also lichtschwachen

Quarzspektrographen haben, bilden wir auf den Spalt ab. Unsere Anregung ist eine nichtgesteuerte „simple condensed spark unit“. Ebenso benützen wir kein Photometer, sondern messen mit der s. p. d.-Skala nach *Addink*. Unter diesen, für quantitatives Arbeiten keineswegs optimalen Bedingungen erreichen wir bis jetzt bei Konzentrationen unterhalb Hundertstel-Prozent einen Fehler unter 14%, bei den höheren Konzentrationen bis 1% einen solchen um 10%, was für unsere Zwecke ausreichend ist.

Literatur.

¹ Siehe z. B. *W. und W. Gerlach*, Die chemische Emmissionsspektralanalyse. 2. Teil. Leipzig: Voss. 1933. *F. Twyman*, Metal Spectroscopy. London: Griffin and Co. 1951. *F. Twyman* und *D. M. Smith*, Wavelength Tables. 2. Aufl. London: A. Hilger. 1931. *H. Lundegårdh*, Die quantitative Spektralanalyse. Jena: G. Fischer. 1929, 1934. *F. Löwe*, Optische Messungen des Chemikers und Mediziners. 4. Aufl. Leipzig: Steinkopff. 1934.

² *N. H. Nachtrieb*, Principles and Practice of Spectrochemical Analysis. New York: MacGraw-Hill. 1950. S. 272.

³ Siehe z. B. *N. H. Nachtrieb*, l. c. S. 211. *J. R. Churchill*, Ind. Eng. Chem. **16**, 653 (1944). *H. Svejda*, Österr. Chem.-Ztg. **55**, 117 (1954).

⁴ *H. Kaiser* und *M. Sohm*, Spectrochim. Acta **2**, 258 (1944).

⁵ *H. Kaiser*, Spectrochim. Acta **1**, 3 (1939).

⁶ *H. Zoellner*, Dissert. T. H. München, Mineral. Geol. Inst. 1952.

⁷ *K. Pfeilsticker*, Spectrochim. Acta **4**, 109 (1950).

Philips Forschungslaboratorium, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken,
Eindhoven, Niederlande.

Ergebnisse von Intensitätsbestimmungen mit der s. p. d.-Skala mit einer kurzen Bemerkung über Skalenlinien mit einem spektrallinienähnlichen Schwärzungsprofil.

Von

J. A. M. Dikhoff und N. W. H. Addink.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. November 1954.)

Eine s. p. d.-Skala¹ ist ein Streifen weißen Papiers, auf dem eine Reihe Linien mit zunehmender Schwärzung angebracht ist. Mit Hilfe einer solchen Skala kann man visuell die Schwärzung von Spektrallinien bestimmen. Dazu wird eine Linie, die man messen will, in einem Spektrenprojektor auf die Skala projiziert und dann wird die Skala so lange verschoben, bis die projizierte Linie und die angrenzende Skalenlinie als gleiche Schwärzungen gesehen werden. Die Schwärzung einer Spektrallinie läßt sich so in einer Nummer der Skala ausdrücken, wobei nach einiger Übung noch Zwischenwerte geschätzt werden können. Der Zusammenhang zwischen den Nummern einer Skala und den Linienintensitäten wird ein für allemal mittels einer mit einem Mikrophotometer gemessenen Eichplatte bestimmt.

Im Prinzip wird mit der s. p. d.-Skala der Schwärzungsunterschied zwischen Linie und Untergrund bestimmt; es werden ja die Reflexionsschwärzung von Linie + Untergrund (D_{l+u}) und die Reflexionsschwärzung der Skalenlinie ($D_{s.p.d.}$) + die des Untergrundes (D_u) als gleich gesehen; also:

$$D_{l+u} = D_{s.p.d.} + D_u \text{ oder } D_{s.p.d.} = D_{l+u} - D_u.$$

Diese Formel läßt sich an Hand der Abb. 1a und b folgendermaßen ableiten.

Abb. 1a: Von einer Intensität I wird von dem weißen Teil der Skala in die Richtung des Auges eine Intensität I_{sb} reflektiert. Es sei nun:

$$I_{sb} = p \cdot I; \quad (p \leq 1).$$

Von der s. p. d.-Linie wird I_{sl} reflektiert. Es sei nun:

$$I_{sl} = q \cdot I_{sb}, \text{ also } I_{sl} = q \cdot p \cdot I.$$

Für die Reflexionsschwärzung der s. p. d.-Linie gilt:

$$D_{\text{s.p.d.}}^r = \log \frac{I_{sb}}{I_{sl}},$$

in diesem Falle also:

$$D_{\text{s.p.d.}}^r = -\log q. \quad (1)$$

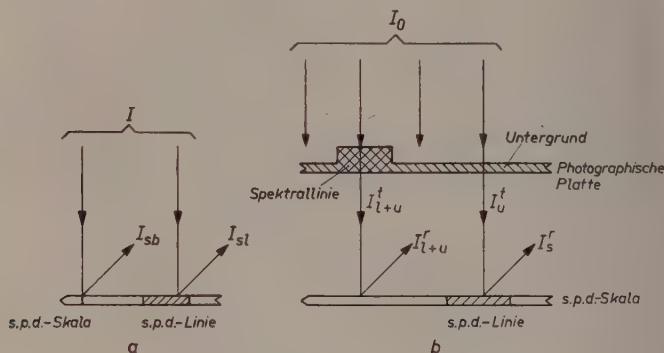


Abb. 1.

Abb. 1b: $I_{l+u}^r = I_s^r$ (die Spektrallinie und die s. p. d.-Linie werden gleich geschwärzt gesehen).

Also ist:

$$\log \frac{I_0}{I_{l+u}^r} = \log \frac{I_0}{I_s^r}. \quad (2)$$

Nun ist:

$$\log \frac{I_0}{I_{l+u}^r} = \log \frac{I_0}{p \cdot I_{l+u}^t} = D_{l+u}^t - \log p, \quad (3)$$

und

$$\log \frac{I_0}{I_s^r} = \log \frac{I_0}{p \cdot q \cdot I_u^t} = D_u^t - \log p - \log q = D_u^t - \log p + D_{\text{s.p.d.}}^r \quad (4)$$

(3) und (4) eingetragen in (2) gibt:

$$D_{l+u}^t - \log p = D_u^t - \log p + D_{\text{s.p.d.}}^r.$$

Also:

$$D_{\text{s.p.d.}}^r = D_{l+u}^t - D_u^t.$$

Es ergibt sich, daß diese Formel in der Praxis wirklich gültig ist. Es wurden nämlich auf einer Platte neun Spektren aufgenommen, jedes mit einer künstlich hergestellten gleichmäßigen Untergrundschwärzung, die für die neun Spektren von 0,0 bis 0,6 zunahm. Mit einem Mikrophotometer wurde nun die Schwärzung einer Reihe von Linien und des Unter-

grundes gemessen. Aus diesen Linien wurden Gruppen von Linien gesucht mit einem gleichen Schwärzungsunterschied zwischen Linie und Untergrund ($D_{l+u} - D_u$) bei verschiedenen Untergrundschwärzungen. Diese Linien wurden kreuz und quer durcheinander mit einer s. p. d.-Skala gemessen; Tabelle 1 gibt das Resultat dieser Messungen, in s. p. d.-Skalennummern ausgedrückt. Es ergibt sich hieraus, daß gleiche Schwärzungsdifferenzen mit der Skala in der Tat, unabhängig von dem Untergrund, als gleich gesehen werden, ausgenommen bei $D_u \geq 0,5$, wo viele Messungen zu niedrige Ergebnisse liefern und das Auge uns offenbar im Stich läßt.

Zur quantitativen Bestimmung eines Elementes ist es nötig, die Intensität (I_l) einer Linie zu kennen. Diese I_l erhält man (nach Ablesung der Intensität der Linie + Untergrund (I_{l+u}) und der Intensität des Untergrundes (I_u) auf der Schwärzungskurve), durch Subtraktion: $I_{l+u} - I_u = I_l$ (s. *Pierce und Nachtrieb*²). Bestimmt man jedoch D_l nach $D_{l+u} - D_u = D_l$ und aus dieser D_l —über die Schwärzungskurve— I_l , so findet man einen fehlerhaften Wert für I_l . Dieser Fehler hängt ab von der Größe von D_u bezüglich D_{l+u} . Für eine bestimmte Schwärzungskurve (Neigung $\sim 0,9$) wurde untersucht, wie groß dieser Fehler bei vorgenannter Handlungsweise im

Tabelle 1. Gleiche Schwärzungsdifferenzen werden unabhängig vom Untergrund mit der s. p. d.-Skala als gleich gesehen.

Mikrophotometer		s. p. d.-Skala Liniennummer
$D_{l+u} - D_u$	D_u	
0,06	0,18	4,8
„	0,28	4,4
„	0,37	4,8
0,11	—	6,3
„	0,07	6,3
„	0,10	6,7
„	0,28	6,0
„	0,5	6,3
„	0,5	5,6
0,19	—	10,3
„	0,07	9,6
„	0,18	9,1
„	0,5	9,6
„	0,5	9,3
„	0,6	8,1
0,33	—	13,2
„	0,07	12,5
„	0,10	13,2
„	0,5	12,5
„	0,6	11,3
0,46	—	16,4
„	0,03	16,1
„	0,03	17,4
„	0,37	14,9
„	0,6	14,2
0,60	—	17,8
„	0,10	17,8
„	0,28	17,4
„	0,37	17,4
„	0,37	17,6

Falle der üblichen Untergrundschwärzungen für verschiedene Linienintensitäten ist. In Tabelle 2 wird das Resultat für $D_u = 0,03$, $0,06$ bzw. $0,10$ gegeben. Wie man sieht, kann der Fehler schon bei diesen niedrigen Untergrundschwärzungen sehr beträchtlich werden.

Tabelle 2. Fehler bei Untergrundkorrektur nach $D_{l+u} - D_u$ statt nach $I_{l+u} - I_u$ (berechnet für eine bestimmte Schwärzungskurve).

I_l relativ	D_u	$D_l = D_{l+u} - D_u$	I_l fehlerhaft	Relativer Fehler in Prozenten
2,9	—	0,05	2,9	0
„	0,03	0,07 ⁵	3,8	+ 31
„	0,06	0,08	4,0	+ 38
„	0,10	0,07	3,6	+ 24
4,7	—	0,10	4,7	0
„	0,03	0,12	5,4	+ 15
„	0,06	0,12	5,4	+ 15
„	0,10	0,11 ⁵	5,3	+ 13
8,8	—	0,20	8,8	0
„	0,03	0,22	9,6	+ 9
„	0,06	0,21 ⁵	9,5	+ 8
„	0,10	0,20 ⁵	9,0	+ 2
18,5	—	0,40	18,5	0
„	0,03	0,40	18,5	0
„	0,06	0,39	18,0	— 3
„	0,10	0,37	16,8	— 9
33	—	0,60	33	0
„	0,03	0,59	32,0	— 3
„	0,06	0,58	31,2	— 6
„	0,10	0,55	29,0	— 12
67	—	0,90	67	0
„	0,03	0,88 ⁵	65	— 3
„	0,06	0,86	61	— 9
„	0,10	0,83	57,5	— 14

Weil mit der s. p. d.-Skala gerade $D_{l+u} - D_u$ bestimmt wird, würden die oben erwähnten Fehler genau so gemacht, wenn man mit einer s. p. d.-Skala mißt, die auf untergrundfreie Linien für Intensitätsablesung geeicht wurde. Die Fehler werden aber viel kleiner, wenn man eine Skala gebraucht, die auf Linien mit einem gewissen Untergrund geeicht wurde. Die Eichung sei z. B. auf Linien mit $D_u = 0,03$ erfolgt. Eine Intensität $I_l = 2,9$ (s. Tabelle 2) wird dann als eine Schwärzung $D_{l+u} - D_u = 0,07^5$ statt 0,05 gesehen, $I_l = 4,7$ als $D_l = 0,12$ usw. Aus diesen Daten kann nun eine korrigierte Schwärzungskurve aufgestellt werden, die für Linien mit $D_u = 0,03$, bei einer Untergrundkorrektur nach $D_l = D_{l+u} - D_u$, gilt. Wenn nun eine Linie gemessen wird mit D_u ungleich 0,03, so wird wieder ein fehlerhafter Wert für I_l gefunden. Die Fehler, die jetzt theoretisch gemacht werden, sind für dieselben Linienintensitäten wie in Tabelle 2 in Tabelle 3 gegeben.

Tabelle 3. Fehler, theoretisch gemacht beim Messen von Linien mit $D_u = 0,06$ bzw. $0,10$ mit einer auf Linien mit $D_u = 0,03$ geeichten s. p. d.-Skala.

I_l relativ	D_u	$D_l = D_{l+u} - D_u$	I_l fehlerhaft	Relativer Fehler in Prozenten
2,9	0,06	0,08	3,1	+ 7
„	0,10	0,07	2,7	— 7
4,7	0,06	0,12	4,7	0
„	0,10	0,11 ⁵	4,5 ⁵	— 3
8,8	0,06	0,21 ⁵	8,7	— 1
„	0,10	0,20 ⁵	8,3	— 6
18,5	0,06	0,39	18,0	— 3
„	0,10	0,37	16,8	— 9
33	0,06	0,58	31,9	— 3
„	0,10	0,55	29,5	— 10
67	0,06	0,86	64	— 5
„	0,10	0,83	59,5	— 11

Es zeigt sich also, daß die Fehler jetzt viel kleiner sind und außerdem fast immer negativ. Bei der Bestimmung von Intensitätsverhältnissen wird der endgültige Fehler noch kleiner.

Obwohl man also im Prinzip eine falsche Untergrundkorrektur anwendet, ergibt sich, daß die Fehler bei oben genannter Handlungsweise doch verhältnismäßig gering sind.

Eine Skala wird also am besten auf Linien mit einem Untergrund geeicht, der ungefähr der gleiche ist wie der Untergrund der zu messenden Linien. In unserem Laboratorium werden dazu einige Spektren unter den üblichen Analysenbedingungen aufgenommen (Aufnahme und Entwicklung standardisiert), wobei man größtenteils einen Untergrund zwischen 0,03 und 0,10 erhält. Von etwa 100 Linien wird mittels eines Photometers die Intensität bestimmt, wobei für $D = 0,30$ $I = 4$ gewählt wird. Sodann werden dieselben Linien mit der zu eichenden s. p. d.-Skala gemessen, wonach eine Eichkurve aufgestellt wird (s. ¹).

Die Genauigkeit einer Intensitätsbestimmung mit der s. p. d.-Skala wurde untersucht. Vergleichende Intensitätsbestimmungen mittels des Mikrophotometers und der s. p. d.-Skala von 85 Linien mit einer Schwärzung bis 0,6 ergaben eine Standardabweichung von 7,3% (mittlerer Fehler 6%).

Beim Messen mit der s. p. d.-Skala spielen noch einige Faktoren eine Rolle, und zwar die Intensität und Farbe des Lichtes im Spektrenprojektor sowie die Zimmerbeleuchtung. Es ergibt sich z. B., daß man nach Abschwächung des Lichtes im Meßprojektor zu niedrige Resultate

erhält, besonders bei stärkeren Linien. Abb. 2 zeigt diesen Effekt*. Es wurde eine Reihe Spektrallinien mit der s. p. d.-Skala bei normaler

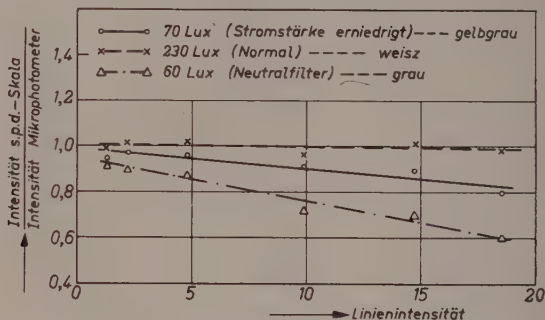


Abb. 2. Einfluß der Intensität und der Farbe des Lichtes im Spektrenprojektor auf Messungen mit der s. p. d.-Skala. (Eine Linienintensität = 20 entspricht einer Schwärzung $\sim 0,8$.)

Lichtstärke (etwa 230 Lux) und bei geringer Lichtstärke gemessen, die einmal durch Erniedrigung der Stromstärke und einmal durch Abschwächung des Lichtes

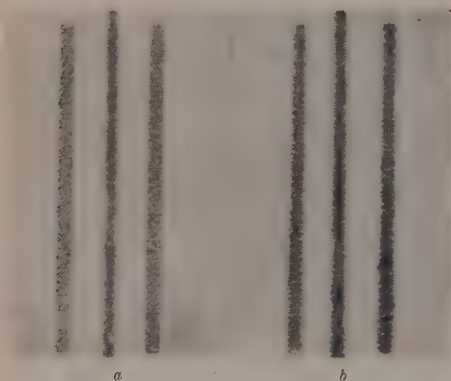


Abb. 3. Photographie einer Spektrallinie, projiziert zwischen zwei Skalenlinien *a* mit einer gleichmäßigen Schwärzung, *b* mit einem spektrallinienähnlichen Schwärzungsprofil.

erzeugt wurde. Die verschiedenen Ergebnisse bei diesen zwei Arten von Abschwächung deuten in die Richtung, daß auch die Farbe des Lichtes einen gewissen Einfluß hat, der bei höheren Lichtstärken aber wenig in Erscheinung tritt. Es versteht sich, daß die Zimmerbeleuchtung bei s. p. d.-Messungen nicht zu hell sein darf; es genügt aber, das Zimmer halbdunkel zu halten. Die Messungen mit der s. p. d.-

Skala sind natürlich stets unter gleichen Bedingungen durchzuführen.

* Mittels dieses Effektes läßt sich die Abweichung zwischen der Transmissionsschwärzung und der Reflexionsschwärzung, gegeben in der Arbeit von Addink in Tabelle 2 (1), leicht erklären.

Die bisher benutzten s. p. d.-Skalenlinien sind gleichmäßig geschwärzt, während Spektrallinien kein gleichmäßiges Schwärzungsprofil aufweisen. Um den Vergleich von s. p. d.-Linien mit Spektrallinien zu erleichtern, wurde eine Skala von Linien mit einem spektrallinienähnlichen Schwärzungsprofil hergestellt. Abb. 3 gibt einen Eindruck von diesen Skalenlinien. Es ist klar, daß die profilierten Skalenlinien wesentlich besser sind, und aus Versuchen geht auch hervor, daß das Messen mit dieser Skala, insbesondere bei den höheren Schwärzungen, bequemer und genauer ist als bei den bisher benutzten Skalen.

Zusammenfassung.

Von *Addink* ist eine einfache Methode zur visuellen Bestimmung von Linienintensitäten beschrieben worden, und zwar mittels der sogenannten s. p. d.-Skala. In diesem Vortrag wird die Untergrundkorrektur bei dieser Methode näher erörtert sowie die Eichung einer s. p. d.-Skala, die Meßgenauigkeit der Methode und einige Faktoren, die die Messungen mit der s. p. d.-Skala beeinflussen können. Zum Schluß wird noch eine kurze Bemerkung über Skalenlinien mit einem neuen spektrallinienähnlichen Schwärzungsprofil gemacht.

Summary.

Addink has described a simple method for the visual determination of light intensities by means of the so-called s. p. d. scale. In the present lecture, closer attention is given to the basic correction of the accuracy of the method and to several factors, which may affect the measurements with the s. p. d. scale, and the calibration of a scale of this kind. Finally, a short discussion is given of the scale lines with a new spectral line-like blackened profile.

Résumé.

Addink a décrit une méthode simple pour déterminer visuellement les intensités lumineuses par le moyen d'une échelle dénommée s. p. d. Dans cette communication, on envisage spécialement la précision de la méthode et plusieurs facteurs qui affectent les mesures effectuées avec l'échelle s. p. d. ainsi que l'étalonnage d'une telle échelle. Finalement on discute brièvement de la forme données aux raies de l'échelle auxquelles on donne un profil de noircissement semblable à celui des raies spectrales.

Diskussion.

H. *Fischer* (Frankfurt/Main): Worin liegt der Vorteil der s. p. d.-Skala? Ist der Meßvorgang wesentlich schneller als mit dem Photometer zu bewerkstelligen?

H. *Svejda* (Wien): Ich meine, daß nicht der Meßvorgang als solcher den Wert der s. p. d.-Skala ausmacht, sondern vor allem die Möglichkeit, Intensitäten *direkt* messen zu können, innerhalb praktischer Grenzen keine Untergrundkorrektur vornehmen zu müssen und auch mit sehr schwachen Linien

ohne die sonst üblichen mathematischen Transformationen der Schwärzungskurve arbeiten zu können. Zweifellos wird die s. p. d.-Skala vor allem für jene Laboratorien von besonderem Wert sein, die über keine Rechengерäte verfügen, vorausgesetzt, daß die erreichbare Meßgenauigkeit genügt.

Literatur.

¹ N. W. H. Addink, *Spectrochim. Acta* **4**, 36-42 (1950).

² W. C. Pierce und N. H. Nachtrieb, *Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.* **13**, 774 (1941).

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie,
Dortmund-Aplerbeck.

Neuere systematische Beobachtungen über Abfunkvorgänge.

Von

H. Kaiser und F. Rosendahl.

Mit 13 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Dezember 1954.)

Es gibt keinen Zweifel darüber, daß sich die Technik der spektrochemischen Lichtquellen noch in einem vorwissenschaftlichen Stadium befindet. Vieles ist reine Empirie, so daß man sagen kann, in der Spektrochemie seien die Lichtquellen eine dunkle Angelegenheit. Ein besonders wichtiges Hilfsmittel, um in die Physik dieser Lichtquellen einzudringen, ist die Beobachtung, wie sich die Intensitätsverhältnisse des Spektrums im Laufe der Zeit unter der Einwirkung einer elektrischen Entladung verändern. Es ist üblich, die Änderungen dieser Intensitätsverhältnisse gegen die Zeit aufzutragen. Dies ergibt die sogenannten „Abbrennkurven“ oder bei Funkenentladungen „Abfunkkurven“.

Es ist sehr einfach, irgend welche Abfunkkurven mit zeitlichen Intensitätsveränderungen zu erhalten, es bedarf aber einer ausgebildeten experimentellen Technik und vieler Erfahrung, wenn man *deutbare* Abfunkkurven erhalten will. In vielen Fällen ist es notwendig, Beobachtungsreihen sehr häufig zu wiederholen, um die Meßergebnisse statistisch zu sichern. Daher kommt es, daß manche Fragen erst heute bearbeitet werden können, da in den modernen Analysenautomaten Meßgeräte zur Verfügung stehen, die die Abfunkkurven direkt aufschreiben, so daß man in kurzer Zeit das Versuchsmaterial zusammenbringen kann, das früher bei den langwierigen photographischen Methoden kaum zu bekommen war. Dies war auch der Grund, weshalb wir jetzt im Institut für Spektrochemie in Dortmund ältere Versuche wieder aufgegriffen haben, nachdem uns ein registrierender Analysenautomat, der Spectro-Lecteur der Firma Cameca, zur Verfügung stand*.

* Wir danken der Firma CAMECA, Courbevoie/Seine, und der Firma Metallwerk Olsberg, Essen, die uns den Spectro-Lecteur längere Zeit für Untersuchungen zur Verfügung gestellt haben.

Über einen Teil dieser neueren Versuche soll im Folgenden berichtet werden. Sie stehen im Zusammenhang mit älteren Beobachtungen^{3,4} aus den Jahren 1937 bis 1939 und 1943 bis 1945*.

I.

Damit die neueren Versuche richtig eingeordnet werden können, ist es notwendig, zunächst zusammenzustellen, was über die Abfunkvorgänge bei Funkenentladungen überhaupt bekannt ist.

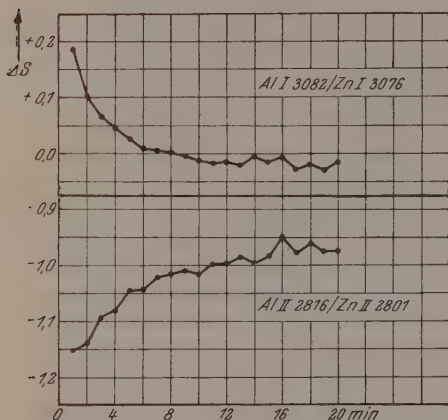


Abb. 1. Abfunkkurven einer Zn-Legierung mit 4% Al (natürliche Elektrodenform, 4 mm Ø, 2 mm Abstand. Entladung: Feussner-Funkenerzeuger 9,8 kV_{eff}, 1300 pF, 0,08 mH). Bei den auf photographischem Wege aufgenommenen Abfunkkurven (Abb. 1 bis 4, 7 und 8), ist als Maß für das Intensitätsverhältnis der Analysenlinie zur Grundlinie die Schwärzungsdifferenz ΔS aufgetragen, die dem Logarithmus des Intensitätsverhältnisses proportional ist.

1. Deutbare Abfunkversuche kann man nur dann erhalten, wenn dafür gesorgt ist, daß sich der elektrische Ablauf der Funkenentladungen im Verlaufe des Versuches nicht verändert. Dies bedeutet, daß man *gesteuerte Funkenentladungen* (z. B. Feussner-Funken) verwenden muß, bei denen der elektrische Verlauf der einzelnen Funken von dem physikalischen und chemischen Zustand in der Funkenstrecke unabhängig ist. Daher ist im Folgenden ausschließlich von Abfunkebeobachtungen bei gesteuerten Funkenfolgen die Rede.

2. Die zeitlichen Änderungen der Intensitätsverhältnisse im Spektrum sind in vielen Fällen sicher *nicht* deutbar durch eine zeitliche Änderung der *Materialverdampfung allein*. Dies zeigt die Abb. 1, in der die Abfunkkurven für ein Bogenlinienpaar und ein Funkenlinienpaar gegenläufig sind. Aus der oberen Kurve müßte man nämlich schließen, daß der Gehalt an Aluminium in der Funkenstrecke im Laufe der Zeit abgenommen habe, aus der unteren Kurve für die Funkenlinien das Gegenteil.

3. Sorgt man dafür, daß die ganze von den Funken bearbeitete Elektrodenoberfläche gleichmäßig abgearbeitet wird, so gilt das *Flächengesetz* der Abfunkkurven. Die Vorgänge, die zu Intensitätsänderungen

* An diesen älteren Arbeiten waren die Herren Müller-Uri, Burkhardt und Polack beteiligt.

im Spektrum führen, verlaufen umso langsamer, je größer die von den Funken zu bearbeitende Elektrodenfläche ist. Alle Abfunkkurven werden ähnlich, wenn man nicht die Abfunkzeit selbst aufträgt, sondern die Abfunkzeit pro Flächeneinheit der Elektrodenoberfläche. Dies zeigen die Abb. 2 und 3. Die Ähnlichkeit der Abfunkkurven bei dieser Art der Auftragung ist ein deutlicher Beweis dafür, daß es gelungen ist, die Versuchsbedingungen für Elektroden verschieden großer Oberfläche gleichzuhalten.

Für den zeitlichen Ablauf maßgebend ist die Anzahl der Funkeneinschläge, die eine

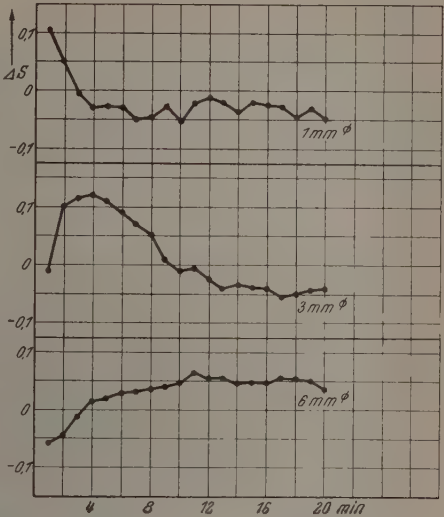


Abb. 2. Abfunkkurven einer Al-Mg-Legierung mit 9% Mg bei verschiedenen Elektrodendurchmessern. Linienpaar: Mg 2852/Al 2652, Elektrodenabstand 2 mm, Feussner-Funkenerzeuger 17 kVeff, 3300 pF, 0,08 mH.

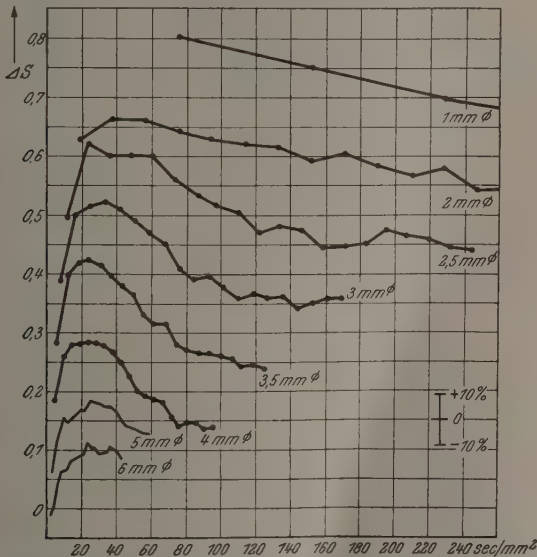


Abb. 3. Andere Auftragung der Kurven von Abb. 2. Als Abszisse sec/mm^2 . Ordinaten der Übersicht halber um je 0,1 versetzt.

Stelle der Elektrodenoberfläche getroffen haben. Dies zeigt sich sehr deutlich in der Abb. 4, für die einmal eine Funkenfolge mit 100 Funken/sec und dann eine Funkenfolge mit 200 Funken/sec verwendet wurde. Beide Kurven sind völlig identisch, wenn die Zeitmaßstäbe entsprechend gewählt werden.

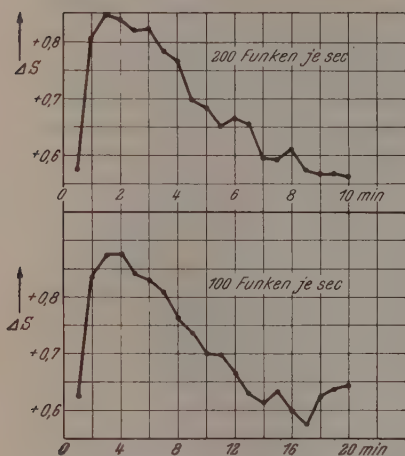


Abb. 4. Abfunkkurven einer Al-Mg-Legierung mit verschiedener Funkenzahl pro Sekunde. Bedingungen wie bei Abb. 2.

4. Voraussetzung für die unter 3. angeführten Beobachtungen ist eine gleichmäßige Verteilung der Funkeneinschläge über die ganze Elektrodenoberfläche. Ob dies eintritt, hängt von der richtigen Wahl der Elektrodenform und des Elektrodenabstands ab. Gleichverteilung erreicht man durch die sogenannte „natürliche“ Elektrodenform, die sich unter langer Einwirkung des Funkens von selbst einstellt. Die Abb. 5 zeigt solche experimentell bestimmten natürlichen Elektrodenformen für verschiedene Elektrodenabstände.

Sie entsprechen bestimmten Potentialflächen im elektrischen Feld zwischen den Elektroden^{6,7}.

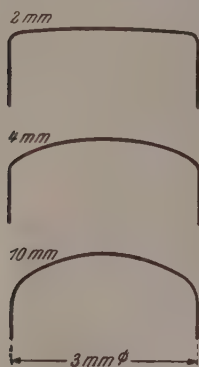


Abb. 5. Natürliche Elektrodenformen bei verschiedenem Elektrodenabstand.

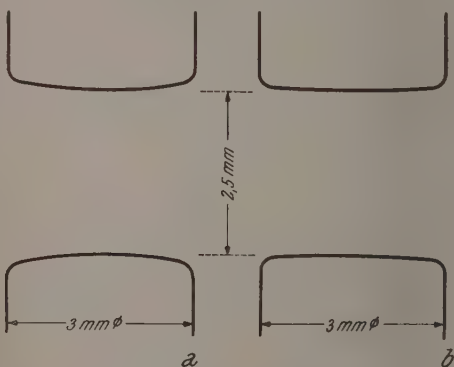


Abb. 6. Natürliche Elektrodenform a) bei Stoßzündung, b) bei statischer Zündung.

Die natürlichen Elektrodenformen, die eine Gleichverteilung der Funkeneinschläge geben, sind sehr empfindlich gegenüber Nebeneinflüssen. Die Abb. 6 zeigt nebeneinander die natürlichen Elektroden-

formen für plötzliche Zündung der Funken (Stoßzündung) und für langsamen Spannungsanstieg vor dem Funkendurchbruch.

5. Bei anderen Elektrodenformen, z. B. starkgewölbten Kugeln, ebenen Flächen mit Gegenelektrode usw., die man in vielen Fällen aus praktischen Gründen verwenden muß, herrscht keine Gleichverteilung der Funkeneinschläge. Infolgedessen macht sich in den Abfunkkurven

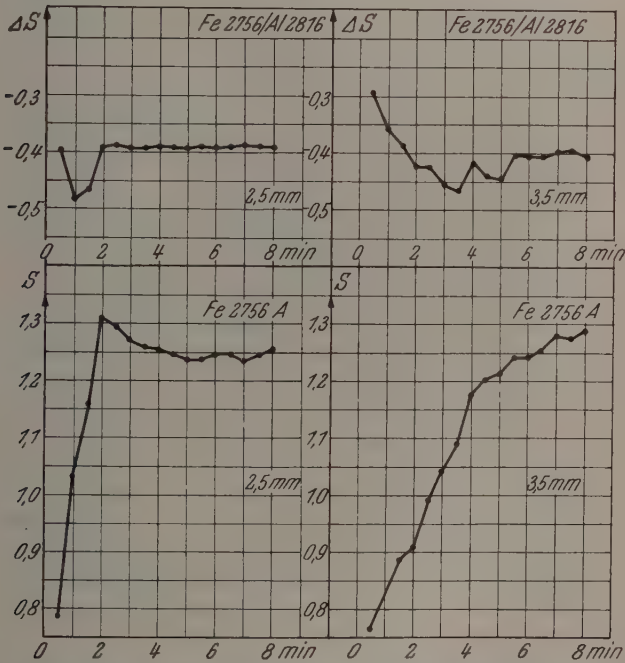


Abb. 7. Abfunkkurven einer Al-Si-Legierung bei verschiedenem Elektrodenabstand. Kuppenradius $r = 2,5$ mm. Feussner-Funkenerzeuger 12 kV_{eff}, 6500 pF, zirka 5 μ H.

die Statistik der Funkeneinschläge bemerkbar. Im allgemeinen ändert sich im Verlaufe des Abfunkens die Verteilung der Funkeneinschläge über die Elektrodenoberfläche; zu den zuerst bearbeiteten Partien treten frische, unbearbeitete hinzu, so daß die später ausgewiesenen Intensitätsverhältnisse einem Mittelwert zwischen dem vorgeschrittenen Zustand und dem noch jungen entsprechen. Es ist anzustreben, daß diese Veränderungen in möglichst gesetzmäßiger Form verlaufen. Die Verteilung der Funkeneinschläge ist aber äußerst empfindlich gegenüber Störungen. Die Abb. 7 zeigt nebeneinander Abfunkkurven für Elektroden derselben Form bei verschiedenen Elektrodenabständen. Der große

Abstand von 3,5 mm ist sehr ungünstig; die Funken bestreichen einen großen Bereich der halbkugelförmigen Elektrodenkuppe in unregelmäßiger und bei jedem Versuch anderer Weise. Bei dem kleineren Abstand von 2,5 mm haften die Funken mehr in der Mitte der Kuppe, wegen der kleineren bearbeiteten Fläche stellt sich rasch ein Gleichgewichtszustand ein; der ganze Vorgang ist reproduzierbar. Auch Luftströmungen in der Nähe der Funkenstrecke, z. B. der Luftstrom, der die Dämpfe absaugt, können den regelmäßigen Verlauf des Abfunkvorgangs völlig stören, wie die Abb. 8 an einem Beispiel zeigt. Kraß gesprochen wäre es also durchaus möglich, daß Luftzug im Laboratorium zu falschen Analysenwerten führte. Soweit die gesicherten Kenntnisse.

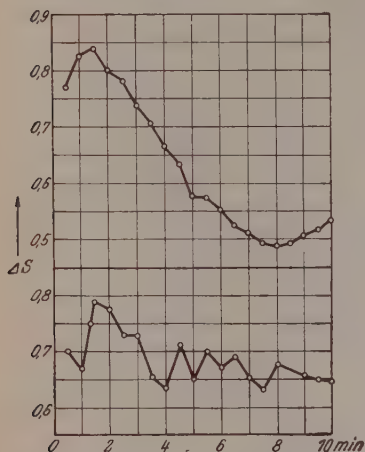


Abb. 8. Abfunkkurven einer Al-Mg-Legierung. Bedingung wie bei Abb. 2. Linienpaar: Mg II 2791/Al II 2816. Oben in ruhiger Luft, unten in bewegter Luft (Funkenstrecke in Gehäuse mit Abzug).

II.

Die früheren Beobachtungen über den großen Einfluß der statistischen Verteilung der Funken ließen daran denken, ob die Abfunkkurven unter ganz reinen Bedingungen nicht von einem sehr einfachen Typ sein könnten, nämlich daß sie einen anfänglichen Anstieg oder einen anfänglichen Abfall zeigten, nach einiger Zeit aber in einen waagerechten Ast übergingen, der

einem echten Gleichgewicht entspräche. Einige anfängliche Versuche in dieser Richtung wurden gemacht; die Notizen darüber sind bei Kriegsende verlorengegangen. Die Versuche wurden nun mit dem Spectro-Lecteur wieder aufgenommen*. Dabei wurde folgendes festgestellt:

1. Die geringen statistischen Schwankungen bei der photoelektrischen Messung eines Intensitätsverhältnisses machten es möglich, die Reproduzierbarkeit der Abfunkkurven selbst zu beobachten. Sie ist bei sorgfältiger Versuchstechnik geradezu erstaunlich. Die Abb. 9 zeigt zunächst einmal mehrere Abfunkkurven, die übereinander geschrieben wurden und die sich bis auf die kurzzeitigen Schwankungen decken (s. vor allem die Kurven für $r = 6$ mm). Diese Beobachtungen lassen verstehen, weshalb es möglich ist, brauchbare Analysenergebnisse zu erhalten, auch wenn man noch auf dem abfallenden oder ansteigenden Ast einer

* Der größte Teil der Messungen wurde von Frau I. Zenner ausgeführt, der wir für ihre Mitarbeit herzlich danken.

Abfunkkurve arbeitet. Es ist nicht immer notwendig, den Gleichgewichtszustand abzuwarten.

2. Unter sonst gleichen Bedingungen wurden *Versuche mit verschiedenen Radien* der Elektrodenkuppen gemacht (Abb. 9). Die Formänderungen, die die Kurven dabei zeigen, dürften zu deuten sein, wenn man an die Verteilung der Funkeneinschläge denkt. Das Minimum

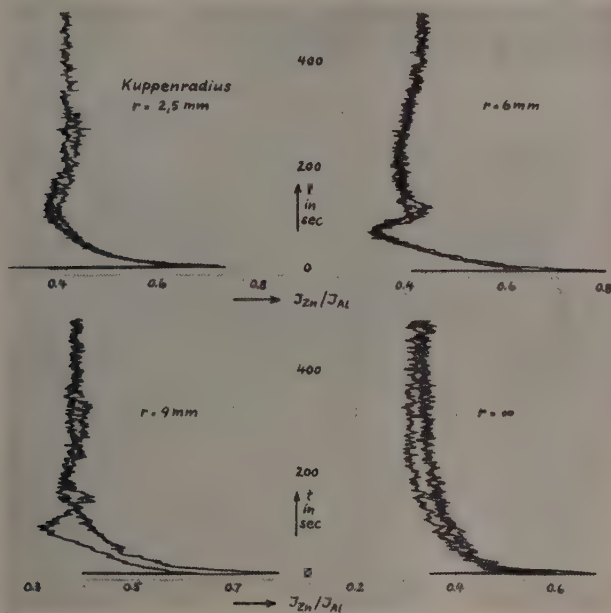


Abb. 9. Photoelektrisch registrierte Abfunkkurven einer Al-Cu-Si-Legierung bei verschiedenem Radius der Elektrodenkuppe. Linienpaar: Zn 3345/Al 3961, 5 mm $\varnothing$, Feussner-Funkenerzeuger 17 kVeff, 4500 pF, zirka 5 μ H, Elektrodenabstand 3 mm.

nach dem abfallenden Ast — als Marke für einen bestimmten Zustand — träte dann bei einer flacheren Elektrodenkuppe deshalb zeitlich früher ein, weil diese Elektrodenform der „natürlichen“ näher kommt, so daß nur ein kleines Gebiet abgearbeitet werden muß, um eine Gleichverteilung zu erreichen. Obgleich also der Funke über eine größere Fläche wirkt, erscheint der zeitliche Verlauf zusammengedrückt. Bei noch flacheren Elektroden sind die Abfunkkurven nicht mehr gut reproduzierbar. Das liegt daran, daß diese Elektrodenform gegenüber Einspannfehlern sehr empfindlich ist, so daß der Funke jedesmal mit einer anderen Verteilung auf den Elektroden herumwandert. Macht man die Elektrode noch

flacher, so heißt das, daß nun die Randgebiete zuerst abgearbeitet werden. Damit ist wieder ein bestimmter Ablauf der ganzen Vorgänge gesichert; die Abfunkkurven werden wieder reproduzierbar.

3. Durch Herrn Mathieu (CAMECA) wurden wir darauf hingewiesen, daß die Größe der Abfunkflecke auf scheibenförmigen Aluminiumelektroden bei aufeinanderfolgenden Versuchen wuchs, offenbar durch die steigende Temperatur der Elektrodenscheibe. Diese Beobachtungen veranlaßten uns, bei Versuchen mit Stäbchenelektroden die Temperatur an der Elektrodenoberfläche möglichst konstant zu halten, indem die

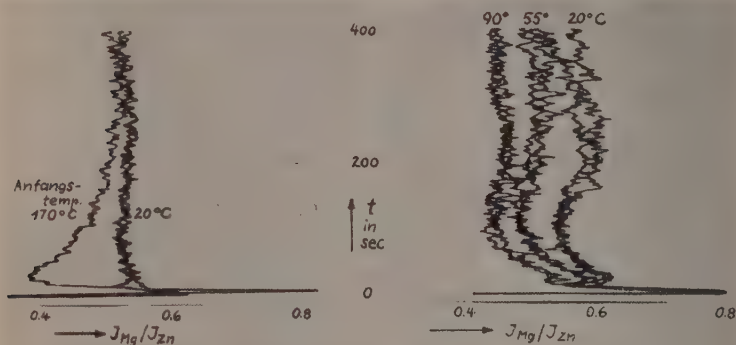


Abb. 10. Einfluß der Temperatur des Elektrodenkörpers auf die Abfunkkurven einer Feinzinklegierung Z 100. Linienpaar: Mg 2852/Zn 4722, Peussner-Funkenerzeuger 17 kV_{eff} 4500 pF, 0,08 mH. Links: Kurvenverlauf bei Abkühlung einer vorgeheizten Elektrode.

Elektroden kurz in einen Halter eingespannt wurden, der guten Wärmekontakt gab und mit temperiertem Wasser auf vorgeschriebener Temperatur gehalten wurde. Das Ergebnis solcher Versuche an Feinzinklegierungen zeigt die Abb. 10. Man sieht zunächst, wie verschieden die *Abfunkkurven bei verschiedener Temperatur* am Elektrodenhalter verlaufen. Die Standardabweichungen liegen unter bestimmten Versuchsbedingungen in der Größenordnung von etwa 1%, während die Verschiebung der Intensitätsverhältnisse bei den verschiedenen Elektroden-temperaturen bis zu 15% betragen mag. Hier liegt vielleicht eine der Ursachen für die rätselhaften Verschiebungen der Eichkurven, die von manchen Autoren beobachtet worden sind.

Ein Einfluß der Elektrodentemperatur auf die Lage der spektrochemischen Eichkurven ist beim *Pfeilstickerschen* Abreibbogen schon früher von Balz¹ beobachtet worden. Dabei handelt es sich aber um sehr kräftige Temperaturänderungen der Elektroden. Bei Funkenentladungen ist die Erwärmung der Elektroden an sich viel geringer.

Da man an der Einschlagstelle eines Funkens eine sehr hohe Temperatur in der Größenordnung von 1000° und mehr annehmen muß, überrascht es, daß geringfügige Temperaturänderungen des Elektrodenkörpers einen solchen Einfluß auf das Intensitätsverhältnis haben können. Eine gewisse Aufklärung ergibt sich durch die in der Abb. 11 wiedergegebenen drei Versuche. Hier ist eine Abfunkkurve (1) mit niedriger Temperatur aufgenommen, dann eine (3) mit hoher Temperatur. Die Kurve (2)

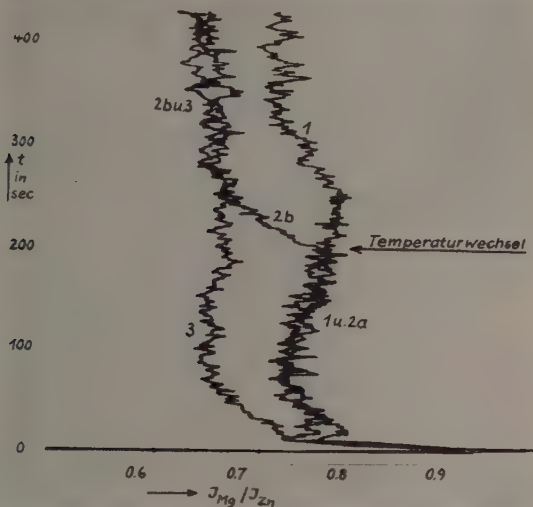


Abb. 11. Abfunkkurve bei verschiedener Temperatur mit Temperaturwechsel. Bedingung wie bei Abb. 10.

ist zunächst mit niedriger Temperatur aufgenommen (2a), dann wurde der Funke abgeschaltet und die höhere Elektrodentemperatur eingestellt. Es wurde gewartet, bis Temperatúrausgleich eingetreten war. Erst dann wurde der Funke wieder angestellt (2b), und nun tritt nicht sofort ein sprunghafter Übergang auf die der höheren Temperatur entsprechende Abfunkkurve ein, sondern die Kurve beginnt bei dem alten Wert und fällt erst langsam auf den Wert des Intensitätsverhältnisses, der der höheren Temperatur entspricht. Daraus muß man folgern, daß sich ein *bestimmter Zustand der Elektrodenoberfläche* unter dem Einfluß der Funkenentladungen bei einer bestimmten Temperatur des Elektrodenkörpers einstellt. Dieser Zustand bestimmt das Intensitätsverhältnis, und er wird erst langsam verändert, wenn die Funkenentladung nun eine Elektrode von anderer Temperatur be-

arbeitet. Daher dauert es eine gewisse Zeit, bis der neue Endzustand erreicht wird. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um Gleichgewichtszustände bei den chemischen Umwandlungen, die an der Elektrodenoberfläche eintreten. Man kann hier zum Vergleich ältere Beobachtungen von *G. Scheibe* und *A. Schöntag*⁹ heranziehen, die beim Wechsel der

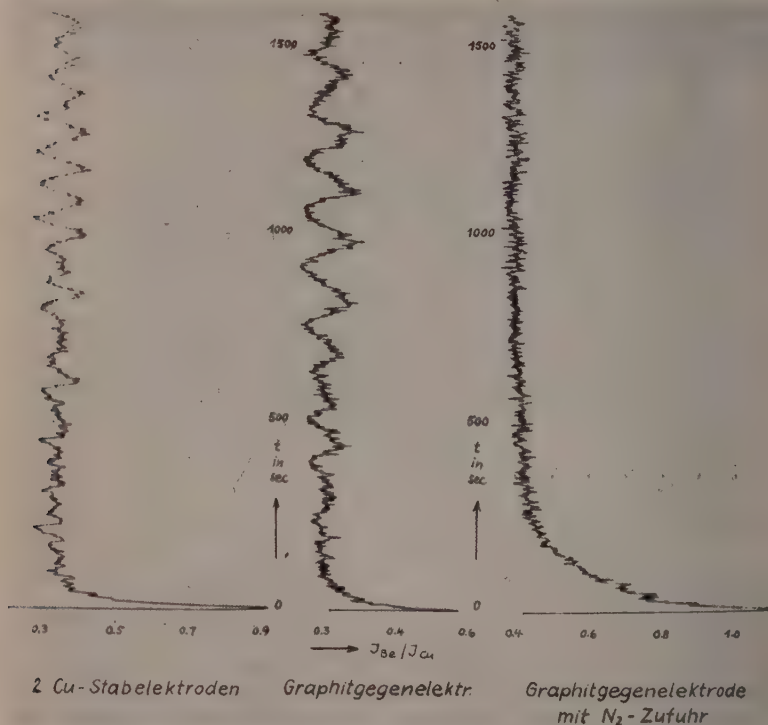


Abb. 12. Abfunkkurven von Beryllium-Bronze mit periodischen Schwankungen. Linienpaar: Be 2650/Cu 3247. Peussner-Funkenerzeuger 17 kV_{eff}, 4500 pF, zirka 5 μ H.

elektrischen Bedingungen ebenfalls beobachtet hatten, daß sich das Intensitätsverhältnis zweier Spektrallinien erst allmählich von dem einer früheren Entladung entsprechenden Wert auf den neuen Wert einstellte.

4. Es gibt weitere Beobachtungen, die die Existenz bestimmter Zustände der Elektrodenoberfläche nachweisen lassen. Bei Metallen mit hoher Elektronenaustrittsarbeit, Kupfer, Silber, Platin, auch bei hochlegierten Stählen, ist seit langer Zeit bekannt, daß unter Umständen die normale Funkenentladung — ein hochfrequenter Lichtbogen mit

einer Brennspannung in der Größenordnung von etwa 50 Volt — nicht zustande kommt, sondern daß sich Glimmentladungen mit hoher Brennspannung von etwa 300 bis 500 Volt oder irgend welche Zwischenformen einstellen⁵. Es ist wahrscheinlich, daß diese Erscheinungen mit dünnen

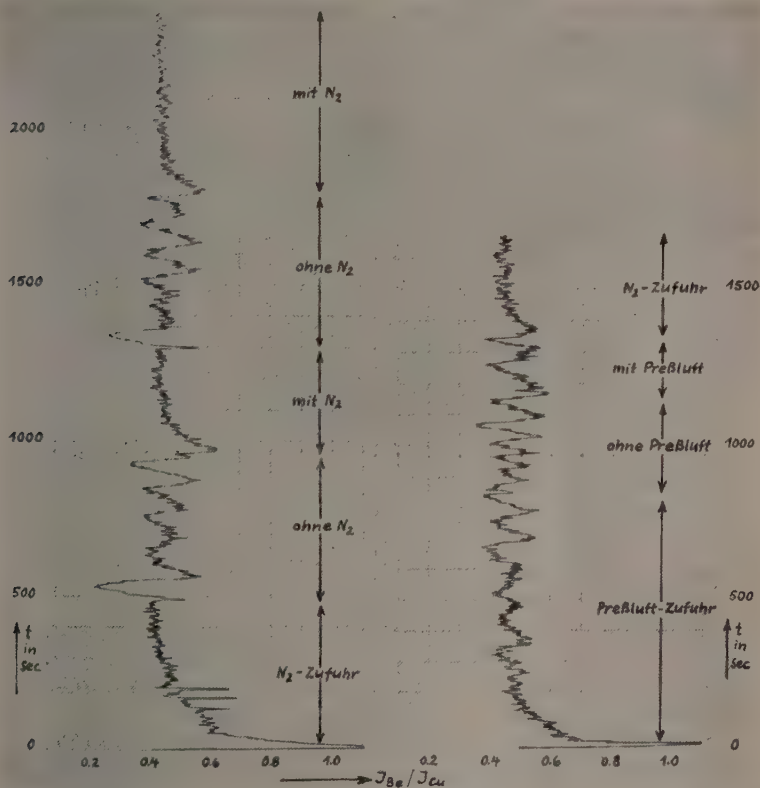


Abb. 13. Dieselben Kurven wie in Abb. 12. Periodische Schwankungen treten nur in sauerstoffhaltiger Atmosphäre auf.

Oxydschichten auf der Elektrodenoberfläche zusammenhängen. Diese Übergangserscheinungen von der normalen Funkenentladung zu Glimmentladungen sind insbesondere bei der Untersuchung fast aller Kupferlegierungen eine ärgerliche Quelle von Störungen.

Bei der Untersuchung von Kupferberylliumbronzen mit etwa 2% Berylliumgehalt konnten wir eine weitere bisher wohl noch nicht beob-

achtete und besonders merkwürdige Erscheinung feststellen, nämlich *periodische Schwankungen des Intensitätsverhältnisses* im Verlauf eines längeren Abfunkens⁸. Einige dieser Beobachtungen zeigt die Abb. 12. Nach einem anfänglichen Abfall des Intensitätsverhältnisses treten unregelmäßige Schwankungen ein, die größer sind als die normale statistische Unruhe bei derartigen Versuchen. Diese Schwankungen werden nach einiger Zeit periodisch mit einer nahezu konstanten Frequenz. Das Zwischenstück vom anfänglichen Abfall bis zum Einsetzen der periodischen Schwankungen kann bei den einzelnen Versuchen verschieden lang sein. Vermutet wurde eine periodische Oxydation der Elektrodenoberfläche. Um das zu prüfen, wurde eine der beiden Bronzeelektroden durch ein Graphitstäbchen (RW I von *Ringsdorff*) ersetzt. Jedoch zeigte sich keine entscheidende Wirkung der reduzierenden Kohlegase, lediglich die Frequenz der Schwankungen wurde etwas niedriger. Dann wurde Stickstoff durch eine Längsbohrung in der Graphitelektrode in die Funkenstrecke geblasen. Dadurch verschwanden die periodischen Änderungen; was übrig blieb, waren die normalen statistischen Schwankungen des Intensitätsverhältnisses. Dies kann nicht auf die beim Hineinblasen von Stickstoff entstehende Gasströmung zurückgeführt werden. Wir haben den gleichen Versuch gemacht, indem wir Luft in die Funkenstrecke hineingeblasen haben; dabei blieben die Schwankungen bestehen. Der Versuch wurde mit und ohne Stickstoffzufuhr mehrere Male wiederholt (Abb. 13). Es ist also sehr wahrscheinlich, daß es sich hier um periodische Oxydationsvorgänge handelt, und man könnte an einen Zusammenhang mit periodischen Aktivierungen von Elektrodenoberflächen in Elektrolytlösungen denken, wie sie von *Bonhoeffer* und *Franck*² beobachtet worden sind.

Zum Schluß mag es nicht unwesentlich sein, auf den ursprünglichen Anlaß für die mitgeteilten Beobachtungen hinzuweisen: nämlich die Aufgabe, brauchbare Analysenvorschriften für bestimmte Metalluntersuchungen zu entwickeln. Man sieht aber an diesen Beispielen, daß man nur dann hoffen kann, auch die technische Aufgabe vernünftig zu lösen, wenn man in die physikalischen und chemischen Vorgänge, die sich in den elektrischen Entladungen und bei der Materialverdampfung abspielen, eindringt. Mit bloßer Empirie ist nicht weiterzukommen. hier zeigt sich die Notwendigkeit einer Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Spektrochemie.

Zusammenfassung.

Die Arbeit bringt zunächst eine Zusammenstellung der gesicherten Kenntnisse über Abfunkvorgänge. Besonders hingewiesen wird auf das Flächengesetz der Abfunkkurven und auf die Bedeutung der statistischen Verteilung der Funkeneinschläge. Dann werden neuere Beobachtungen

mit Hilfe eines automatisch registrierenden Spektrometers mitgeteilt. Sie zeigen, daß die Abfunkvorgänge bei geeigneter Versuchstechnik sehr gut reproduzierbar sind. Der Einfluß der Elektrodenform und Elektroden-temperatur wird gezeigt. Zum Schluß werden noch Beobachtungen über periodische Schwankungen des Intensitätsverhältnisses der Analysenlinien bei Berylliumbronzes mitgeteilt und diskutiert.

Summary.

The paper opens with a compilation of the known facts about sparking-off processes. Special attention is directed to the area law of the sparking-off curves and to the significance of the statistical distribution of the spark impacts. Then new observations are described as obtained with the aid of an automatically registering spectrometer. These show that the sparking-off processes are excellently reproducible if the experimental technique is appropriate. The influence of the electrode form and electrode temperature is shown. In conclusion, observations are described and discussed regarding periodic variations in the intensity ratio of the analytical lines of beryllium bronzes.

Résumé.

On présente d'abord une compilation des faits connus relatifs aux procédés d'étincelage. On étudie spécialement la loi des aires de la courbe d'étincelage et l'importance de la distribution statistique des points d'impact des étincelles. On décrit ensuite de nouvelles observations faites à l'aide d'un spectromètre à enregistrement direct automatique. On montre qu'avec une technique appropriée, les processus d'étincelage sont parfaitement reproductibles. On montre l'influence de la forme et de la température des électrodes. En conclusion, on décrit et discute les variations périodiques des rapports d'intensité dans l'analyse de bronzes au glucinium.

Diskussion.

H. van Calker (Münster/Westf.): 1. Wurde die Kohlegegenelektrode oben oder unten eingesetzt?

2. Wurde mit verändertem und mit sehr kleinem Elektrodenabstand gearbeitet?

H. Rosendahl: 1. Die Kohleelektrode befand sich unten.

2. Bei den Abfunkuntersuchungen an Berylliumbronze war der Elektrodenabstand 3 mm und wurde bei diesen Beobachtungen nicht variiert.

Literatur.

- ¹ G. Balz, Z. Metallkunde **33**, 260 (1941).
- ² K. F. Bonhoeffer und U. F. Franck, Z. Elektrochem. **55**, 180 (1951).
- ³ H. Kaiser, Metallwirtsch. Metallwiss. Metalltechn. **16**, 1095 (1937).
- ⁴ H. Kaiser, Spectrochim. Acta **1**, 1 (1939).
- ⁵ H. Kaiser und A. Wallraff, Ann. Physik **34**, 297 (1939).
- ⁶ H. Kaiser, Spectrochim. Acta **2**, 98 (1941).
- ⁷ H. Kaiser und M. Sohm, Spectrochim. Acta **2**, 258 (1942).
- ⁸ F. Rosendahl und H. Kaiser, Naturwiss. **41**, 497 (1954).
- ⁹ G. Scheibe und A. Schöntag, Arch. Eisenhüttenwes. **8**, 533 (1934/35).

Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule Wien.

Meßbare Lichtschwächung mit dem rotierenden Sektor in der photographischen Spektralphotometrie.

Von

Karl Lang.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. Januar 1955.)

Zur Auswertung von Spektralaufnahmen ist die genaue Kenntnis der Schwärzungskurve der Photoplatte nötig, insbesondere dann, wenn Linien von ungleicher Intensität miteinander verglichen werden sollen. Die Schwärzungskurve ermittelt man aus der Schwärzung von Intensitätsmarken, die man durch Belichtung mit verschiedenen Intensitäten von bekanntem Intensitätsverhältnis erzeugt. Häufig werden die verschiedenen Intensitätsstufen durch Abschwächung einer konstanten Lichtintensität erhalten.

Zur meßbaren Lichtabschwächung werden hauptsächlich die folgenden Verfahren angewendet: Abstandsänderung von der Lichtquelle, der rotierende Sektor, ruhende Blenden, absorbierende Graufilter, Polarisierung des Lichtes usw.

Von den üblichen Methoden der meßbaren Intensitätsschwächung bietet der rotierende Sektor gewisse Vorteile, weil der Schwächungsgrad ohne Eichung unmittelbar aus dem Verhältnis der Licht- zur Dunkelpause berechnet werden kann und für alle Wellenlängen gleich groß ist. Fast alle anderen Verfahren machen Eichungen oder besondere Versuchsanordnungen erforderlich und liefern meist wellenlängenabhängige Ergebnisse.

Während jedoch die Anwendbarkeit des rotierenden Sektors in der visuellen Photometrie wegen der Gültigkeit des *Talbotschen* Gesetzes für das Auge allgemein anerkannt ist, ist seine Verwendbarkeit in der photographischen Photometrie aus zwei Gründen in Frage gestellt:

1. Bekanntlich ist das *Bunsen-Roscoesche* Reziprozitätsgesetz¹, nach dem die Stärke einer photochemischen Reaktion vom Produkt aus Intensität mal Zeit ($I \cdot t$) abhängt, für die Photoplatte nicht gültig.

Nach *Schwarzschild*² ist vielmehr das Produkt $I \cdot t^p$ für die Schwärzung einer photographischen Platte maßgebend (I = Intensität, t = Zeit, p = *Schwarzschild*-Exponent).

In den meisten Fällen ist der *Schwarzschild*-Exponent $p < 1$, sodaß man bei halber Belichtungszeit und voller Intensität eine größere Schwärzung erhält als bei voller Belichtungszeit und halber Intensität.

Da die Wirkung des rotierenden Sektors eigentlich auf einer Verkürzung der Belichtungszeit beruht (Zeitskala) und nicht auf einer Schwächung der Intensität (Intensitätsskala), müßte man demnach bei Verwendung des rotierenden Sektors zu große Schwärzungen erhalten.

2. Der zweite Effekt, der mit dem Versagen des Reziprozitätsgesetzes eng verknüpft ist, ist der sogenannte Intermittenzeffekt: Die von einer intermittierenden Belichtung erzeugte Schwärzung ist im allgemeinen von einer durch kontinuierliche Belichtung gleicher mittlerer Energie hervorgerufenen Schwärzung verschieden.

Der Intermittenzeffekt wurde von *Abney*³, *Schwarzschild*⁴, *R. Davis*^{4a}, *Weinland*⁵, *Kochs*⁶, *Hnatek*⁷ und vielen anderen Forschern festgestellt.

Anscheinend wird nun bei bestimmten Versuchsbedingungen der *Schwarzschild*-Effekt vom Intermittenzeffekt gerade kompensiert. Dies ergibt sich aus Versuchen von *Weber*⁸, *Howe*⁹, *Goos*¹⁰, *Scheibe*¹¹, *Rösler*¹², *Pestemer* und *Schmidt*¹³, *Minkowski* und *Bruck*¹⁴, *Sawyer* und *Vincent*¹⁵, *Kortüm*¹⁶ und anderen. Diese Autoren treten auf Grund ihrer Experimente für die Verwendung des rotierenden Sektors ein.

Von *Kellner*¹⁷, *Kienle*¹⁸, *Ornstein*, *Moll* und *Burger*¹⁹ und anderen wird jedoch der rotierende Sektor als Lichtschwächungsmittel in der photographischen Photometrie abgelehnt.

Angesichts dieser widersprechenden Ergebnisse verschiedener Autoren und mit Rücksicht auf die große praktische Bedeutung dieses Problems hat der Verfasser diese Frage nochmals untersucht.

Die Frage der Verwendbarkeit intermittierender Belichtung tritt nicht nur bei Benützung des rotierenden Sektors auf, sondern bei jeder mit Wechselstrom betriebenen Lichtquelle. Die Fragestellung kann somit allgemeiner formuliert werden: Darf man das Licht einer Wechselstromentladung mit dem Licht einer Gleichstromentladung photographisch-photometrisch vergleichen?

Versuchsanordnung.

Als Lichtquelle diente eine mit konstanter Gleichspannung gespeiste Glühlampe, deren Licht parallel gerichtet wurde und nach Passieren eines Graufilters bzw. des rotierenden Sektors mit Hilfe einer Sammellinse auf den Spalt eines Autokollimationsspektrographen abgebildet wurde, der die spektrale Zerlegung besorgte. Auf jede Platte wurden zwei Serien von Aufnahmen des kontinuierlichen Spektrums der Glühlampe

mit konstanter Belichtungszeit exponiert; bei einer Serie wurde die Intensität mit dem rotierenden Sektor, bei der anderen Serie mit Graufiltern abgeschwächt. Die Drehzahl des Sektors wurde bei jeder Versuchsreihe konstant gehalten und stroboskopisch gemessen. Bei verschiedenen Versuchsreihen hatte die Drehzahl verschiedene Werte; sie variierte von 8 bis 150 Unterbrechungen des Lichtes pro Sekunde. Die Schwärzungskurven wurden in einem Schwärzungsbereich von 0,2 bis 2,0 ermittelt.

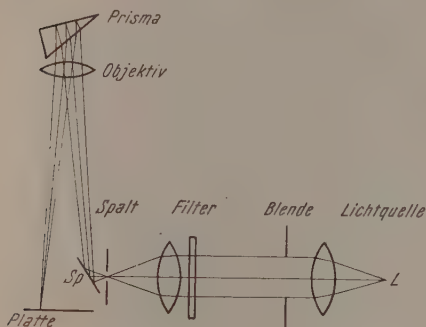


Abb. 1. Versuchsanordnung.

Die Durchlässigkeit der Graufilter wurde mit Hilfe von Selen-Photoelementen gemessen. Bei Kontrollversuchen wurde die Lichtschwächung durch Abstandsänderung der Lichtquelle erreicht.

V Versuchsergebnisse.

Untersucht wurden Photoplatten der Firma Gevaert Scientia 70 A 64 und 68 A 56 bei monochromatischem Licht im Wellenlängenbereich von 4300 bis 4700 Å.

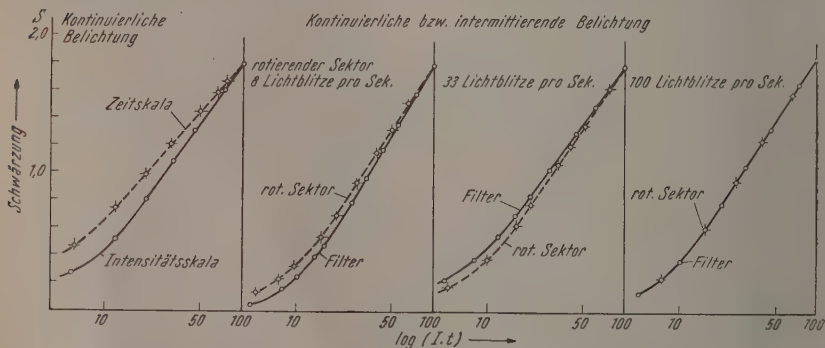


Abb. 2. Schwärzungskurven bei kontinuierlicher bzw. intermittierender Belichtung.

Abb. 2 zeigt einige typische Schwärzungskurven. Zur Ermittlung des Schwarzschild-Exponenten wurden Schwärzungskurven aufgenommen, wobei einmal die Belichtungszeit variiert wurde (Zeitskala) und im zweiten Fall die Intensität abgeschwächt wurde (Intensitätsskala). Es ergab sich ein Schwarzschild-Exponent von $p = 0,8$.

Beim Vergleich der intermittierenden Belichtung mit der kontinuierlichen Belichtung zeigte sich folgender Einfluß der Sektordrehzahl auf die Größe der Schwärzung:

1. Bei kleiner Drehzahl (zirka 10 Unterbrechungen des Lichtes pro Sekunde) ergibt die intermittierende Belichtung eine größere Schwärzung als die kontinuierliche Belichtung gleicher Energie (positiver Intermitteffekt).

2. Bei größerer Frequenz (zirka 15 bis 80 Unterbrechungen pro Sekunde) kehrt sich dieser Effekt um, das heißt, die intermittierende Belichtung erzeugt eine kleinere Schwärzung als die energiegleiche kontinuierliche Belichtung (negativer Intermitteffekt).

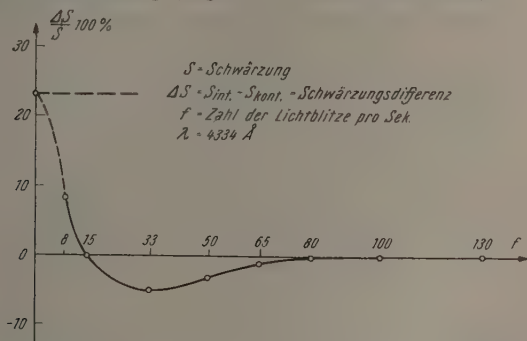


Abb. 3. Abhängigkeit des Intermitteffektes von der Zahl der Lichtblitze pro Sekunde.

3. Bei weiterer Drehzahlsteigerung verschwindet der Unterschied beider Schwärzungen. Wenn die Zahl der Unterbrechungen des Lichtes pro Sekunde größer ist als ein bestimmter kritischer Wert (Grenzfrequenz, im vorliegenden Fall etwa 100 Unterbrechungen pro Sekunde), erzeugt die intermittierende Belichtung die gleiche Schwärzung wie eine kontinuierliche Belichtung gleicher Energie.

4. Eine weitere Steigerung der Frequenz bleibt ohne Einfluß. Der Grenzfrequenz von 100 Unterbrechungen pro Sekunde entspricht bei einem Sektor, der das Licht bei einem Umlauf zweimal unterbricht, eine Tourenzahl von 3000 Umdrehungen pro Minute.

5. Die Grenzfrequenz ist von der Intensität des eingestrahnten Lichtes und von der Emulsionstype (Korngröße) abhängig.

Abb. 3 zeigt den Unterschied zwischen der bei Einstrahlung von intermittierendem Licht erhaltenen Schwärzung und der von kontinuierlichem Licht erzeugten Schwärzung bei verschiedenen Frequenzen der Lichtblitze pro Sekunde ($\Delta S = S_{\text{intermittierend}} - S_{\text{kontinuierlich}}$). Bei geringer Frequenz gibt die intermittierende Belichtung die größere Schwärzung. Im Bereich von 15 bis zirka 80 Lichtblitzen pro Sekunde gibt die

intermittierende Belichtung die kleinere Schwärzung. Bei Frequenzen von mehr als 80 Lichtblitzen pro Sekunde erzeugen intermittierende und kontinuierliche Belichtung gleicher Energie die gleiche Schwärzung.

Über der Frequenz $f = 0$ ist der Schwärzungsunterschied aufgetragen, der sich infolge des *Schwarzschild*-Effektes ergibt. Es zeigt sich, daß die Kurve diesem Punkt zustrebt. Dieser Teil der Kurve ist nur strichliert gezeichnet, weil er nicht durch Meßpunkte belegt ist.

Die vorliegenden Untersuchungen sind in Übereinstimmung mit Experimenten von *Webb* und seinen Mitarbeitern^{20,21}, die für eine bestimmte Schwärzung (für die Schwärzung 1,0) ähnliche Untersuchungen durchgeführt haben. Auch *Webb* kommt zu dem Ergebnis, daß von einer bestimmten Grenzfrequenz an zwischen der von intermittierendem Licht und der von kontinuierlichem Licht gleicher mittlerer Energie hervorgerufenen Schwärzung kein beobachtbarer Unterschied besteht. *Webb* hat allerdings nicht die gesamte Schwärzungskurve aufgenommen, sondern nur die Schwärzungen 1,0 und 1,2 untersucht.

Auf Grund der vorliegenden Versuchsergebnisse, die zeigen, daß intermittierendes Licht je nach der Zahl der Intermittenzen pro Sekunde eine größere, die gleiche oder eine kleinere photographische Wirkung hervorrufen kann als kontinuierliches Licht von gleicher mittlerer Energie, ist es nunmehr verständlich, daß die Anwendbarkeit des rotierenden Sektors so sehr umstritten war. Es ist wohl zu vermuten, daß namentlich jene Autoren, die mit dem rotierenden Sektor abweichende Ergebnisse erhalten haben und deshalb seine Verwendung in der photographischen Photometrie ablehnen, offenbar mit einer zu kleinen Drehzahl gearbeitet haben. Es ist auch durchaus möglich, daß, besonders bei photographischen Emulsionen, die eine große Abweichung vom Reziprozitätsgesetz zeigen, die Grenzfrequenz so groß ist, daß sie mit den üblicher Weise verwendeten rotierenden Sektoren nicht erreicht werden kann.

Die scheinbaren Widersprüche in den experimentellen Ergebnissen verschiedener Autoren über die Verwendbarkeit des rotierenden Sektors könnten wohl durch die Drehzahlabhängigkeit des Intermittenzeffektes erklärt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß gegen die Verwendung des rotierenden Sektors als Lichtschwächungsmittel in der photographischen Photometrie kein Einwand besteht, vorausgesetzt, daß die Zahl der Lichtunterbrechungen pro Sekunde größer ist als die Grenzfrequenz. Das gleiche gilt auch für die Anwendung von Wechselstromlichtquellen ohne rotierenden Sektor.

Der Verfasser dankt Herrn Prof. Dr. *L. Flamm*, Herrn Prof. Dr. *W. Glaser* und Herrn Prof. Dr. *F. Regler* für die freundliche Überlassung von Apparaten und Institutsmitteln.

Zusammenfassung.

Die Verwendung rotierender Sektoren in der photographischen Photometrie scheint wegen des *Schwarzschild*-Effektes und wegen des Intermittenzeffektes in Frage gestellt. Auf Grund von Experimenten wird gezeigt, daß sich der Unterschied zwischen der mit intermittierendem Licht und der mit kontinuierlichem Licht gleicher mittlerer Energie erzeugten Schwärzung mit der Frequenz der Intermittenzen ändert und bei Überschreitung einer bestimmten kritischen Frequenz (der Grenzfrequenz) schließlich ganz verschwindet (bzw. unbeobachtbar klein wird). Diese kritische Frequenz ist von der Intensität und von der Plattensorte abhängig.

Demnach besteht gegen die Verwendung von intermittierendem Licht (rotierende Sektoren oder Wechselstromlichtquellen) in der photographischen Photometrie kein Einwand, vorausgesetzt, daß die Grenzfrequenz überschritten wird.

Summary.

The use of rotating sectors in photographic spectrophotometry is rendered doubtful because of the *Schwarzschild* effect and the intermittency effect. On the basis of experiments it has been shown that the difference between the blackening, obtained with intermittent light and continuous light of the same average intensity, changes with the frequency of the intermittences and disappears entirely (or becomes invisibly small) if a certain critical frequency (the limiting frequency) is exceeded. This critical frequency is dependent on the intensity and the kind of photographic plate used. Consequently, there is no objection to the use of intermittent light (rotating sectors or alternating current light) in photographic photometry, provided that the limiting frequency is exceeded.

Résumé.

L'emploi du secteur tournant en photométrie spectrale photographique est problématique à cause de l'effet de *Schwarzschild* et de l'effet des intermittences.

En s'appuyant sur une série d'expériences l'auteur réussit à prouver que la différence entre le noircissement causé par la lumière intermittente et celui causé par la lumière continue d'une même énergie moyenne varie au fur et à mesure de la fréquence des intermittences et disparaît ou devient incommensurable au moment où celle-ci dépasse une fréquence critique (fréquence limite) qui dépend de l'intensité de la lumière et de la propriété des couches photographiques.

Il s'en suit qu'il n'y a rien à objecter contre l'emploi de la lumière intermittente (c'est-à-dire contre l'emploi du secteur tournant ou d'une source lumineuse à courant alternatif) pourvu que cette fréquence de limite soit dépassée.

Diskussion.

H. Loeuille (Viroflay): Beziehen sich Ihre Aussagen auf eine oder mehrere Emulsionen?

H. Lang: Im wesentlichen wurden zwei Emulsionen von *Gevaert* untersucht. Da es sich um einen relativ kleinen Effekt handelt, müssen Spezial-emulsionen verwendet werden, etwa die *Scientia*-Platten 70 A 64 und 68 A 56, die sich durch einen sehr konstanten Schleierwert auszeichnen. Mit *Panchromosa*-Platten, *Agfa ISS*-Platten und *Guilleminot Superfulgur*-Platten, die in kleinerem Ausmaß untersucht wurden, wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

H. van Calker (Münster/Westf.): Wurde einmal versucht, das Verhältnis der Dauer der Dunkelpause zur Belichtungsdauer zu verändern? Vermutlich würde sich ein hier allenfalls auftretender Effekt durch eine Änderung der Grenzfrequenz bemerkbar machen. Diese Frage scheint bedeutungsvoll im Hinblick auf die in der Spektrochemie häufig benutzten Sektoren mit logarithmischer Abstufung der Ausschnitte, bei denen gerade das gesamte Verhältnis verändert wird.

H. Lang: Das Verhältnis wurde geändert, doch ist die Auswertung der Variationen noch nicht durchgeführt.

H. van Calker: Nach dem Gesagten steht zu erwarten, daß eine Verlängerung der Belichtungszeit allenfalls eine gewisse Vergrößerung der Frequenzen bedingt.

H. Lang: Meinen Sie Verlängerung der Teilbelichtung, der Dunkelpause oder Verlängerung der Gesamtbelichtung?

H. van Calker: Ich meine Verlängerung der Belichtungsintervalle, die wahrscheinlich durch Frequenzsteigerung kompensiert werden kann.

H. Lang: Das ist möglich.

H. Milazzo (Rom): Ich möchte darauf hinweisen, daß ich bereits 1942 den rotierenden Sektor durch ein rotierendes Netz ersetzt habe, das unscharf auf dem Spalt abgebildet wurde, um Fehler, die vom *Schwarzschild*-Intermittenz-stroboskopischen Effekt und von nichtkontinuierlich brennenden Lichtquellen herrühren, möglichst herabzusetzen. Damit wird erreicht, daß strenge Neutralität dieses Lichtschwächungsmittels bezüglich der Wellenlänge erhalten bleibt, weil die Lichtschwächung nur durch einen Halbschatten bewirkt wird, während der Spalt dauernd beleuchtet bleibt. Mit rotierenden photometrisch geeichten Netzen werden die Nachteile der *Poolschen* zentral-geschnittenen Sektoren vermieden, wie deren unbedingt notwendige exakte Zentrierung im parallelen Strahlengang und die zeitlich hintereinander zu erfolgenden Meß- und Referenzaufnahmen.

H. Lang: Es ist keine intermittierende Belichtung, sondern es wird nur ein bestimmter Sektor ausgeblendet. Dies setzt aber gleichmäßige Belichtung voraus. Mit rotierenden Netzen ist dies nicht mehr notwendig.

H. Milazzo: Das rotierende Netz bewirkt eine Lichtschwächung, aber keine Zeitverminderung.

H. Vodar (Bellevue): En relation avec la remarque du Prof. Milazzo je veux ajouter qu'à la Sorbonne, dans l'ancien laboratoire de Prof. Fabry, on a toujours employé, en photométrie photographique, des secteurs à ouverture centrale ne modulant pas l'intensité totale du faisceau lumineux on disposait de plusieurs secteurs d'ouvertures fixes différentes.

En photométrie photoélectrique le problème des secteurs tournants est plus compliqué. Des secteurs à ouverture variable en marche sont parfois nécessaires. Plusieurs procédés de construction de tels secteurs ont été décrits. Nous en avons construit un nous-même, basé sur les propriétés de l'hélice; (l'ouverture est délimitée par 2 lèvres hélicoïdales portées par deux cylindres qui glissent parallèlement à leur axe l'un par rapport à l'autre).

Literatur.

- ¹ *R. Bunsen und H. E. Roscoe*, Pogg. Ann. **117**, 529 (1862).
- ² *K. Schwarzschild*, Publ. d. v. Kuffnerschen Sternwarte **5**, C 3 (1900).
- ³ *W. Abney*, Eders Jahrb. Photogr. Reprod. Techn. **9**, 149 (1895).
- ⁴ *K. Schwarzschild*, Photogr. Korresp. **36**, 171 (1899).
- ^{4a} *R. Davis*, Scient. Pap. Bur. Stand. **21**, Nr. 528, 95 (1926).
- ⁵ *C. E. Weinland*, J. Opt. Soc. Amer. **15**, 337 (1927).
- ⁶ *A. Kochs*, Z. wiss. Phot. **36**, 97 (1937).
- ⁷ *A. Hnatek*, Photogr. Korresp. **86**, 1 (1951).
- ⁸ *A. Weber*, Ann. Physik **45**, 801 (1914).
- ⁹ *H. E. Howe*, Physic. Rev. **8** [2], 674 (1916).
- ¹⁰ *F. Goos*, Z. Physik **31**, 229 (1925).
- ¹¹ *G. Scheibe*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1330 (1924).
- ¹² *G. Rösler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2606 (1926).
- ¹³ *M. Pestemer und G. Schmidt*, Mh. Chem. **69**, 399 (1936).
- ¹⁴ *R. Minkowski und H. Bruck*, Z. Physik **95**, 284 (1935).
- ¹⁵ *R. A. Sawyer und H. B. Vincent*, J. Opt. Soc. Amer. **33**, 247 (1943).
- ¹⁶ *G. Kortüm*, Kolorimetrie und Spektralphotometrie. Berlin: Springer-Verlag. 1948. S. 160.
- ¹⁷ *H. M. Kellner*, Z. wiss. Photogr. **24**, 41 (1926).
- ¹⁸ *H. Kienle*, Naturwiss. **23**, 762 (1935).
- ¹⁹ *L. S. Ornstein, W. J. H. Moll und H. C. Burger*, Objektive Spektralphotometrie. Braunschweig: Vieweg. 1932. S. 82.
- ²⁰ *J. H. Webb*, J. Opt. Soc. Amer. **23**, 157 (1933); **25**, 4 (1935).
- ²¹ *J. H. Webb und C. H. Evans*, J. Opt. Soc. Amer. **28**, 249 (1938).

Max Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart.

Fehlerrückgang bei der quantitativen Spektralanalyse im Bogen durch Gewichtsverteilung am Logarithmus des Intensitätsverhältnisses.

Von

Gottfried Holdt.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. Dezember 1954.)

Bekanntlich sucht man seit *Gerlach*¹ die bei der Ausübung jedes spektrochemischen Verfahrens mehr oder minder auftretenden Intensitätsschwankungen der Analysenlinie durch Anwendung eines Bezugselements (Standards) zu eliminieren. Nicht eine *einzelne* Intensität, sondern ein Intensitätsverhältnis dient als Maß für die Konzentration in der Probe. Man setzt dabei voraus, daß die Intensitätsschwankungen beider Linien sich herausheben.

Im folgenden wird untersucht, wie weit diese Annahme berechtigt ist. Für die photographische Methode werden aus statistischen Überlegungen und experimentellen Ergebnissen Folgerungen gezogen.

Verwendete Bezeichnungen.

(Für die statistischen Begriffe ist die Bezeichnungsweise von *Graf* und *Henning*² verwendet.)

z Zusatzelement (zu analysierendes Element);

b Bezugselement (Standardelement);

I Linienintensität;

$Y = \log I$;

Parallelreihe, Reihe in Spektren, die in Probe, Anregungsart und Belichtung gleich sind;

$\bar{Y} = 1/N \cdot \sum Y$ (Mittelwert einer Parallelreihe aus N Werten);

Y -Fehler $= (Y - \bar{Y})$;

Einfache Y -Differenz $\Delta Y = Y_z - Y_b$;

Gewogene Y -Differenz $\Delta Y_w = Y_z - w \cdot Y_b$;

w Gewichtungsfaktor an der Bezugslinie;

s mittlere quadratische Abweichung (Standardabweichung);

s^2 Streuung;

c Konzentration des Zusatzelementes.

Das Schwankungsverhalten von Intensitätsverhältnissen.

Bei photographischer Intensitätsmessung benutzt man bekanntlich als Konzentrationsmaß

$$\Delta Y = Y_z - Y_b = \log \frac{I_z}{I_b}. \quad (1)$$

Schreibt man

$$Y_z = \bar{Y}_z + Y_z - \bar{Y}_z \text{ bzw. } Y_b = \bar{Y}_b + Y_b - \bar{Y}_b$$

und setzt ein, so wird

$$\Delta Y = \bar{Y}_z - \bar{Y}_b + (Y_z - \bar{Y}_z) - (Y_b - \bar{Y}_b)$$

oder

$$\Delta Y = \overline{\Delta Y} + \{(Y - \bar{Y})_z - (Y - \bar{Y})_b\}. \quad (2)$$

Macht man keine Annahme über die Intensitätsschwankungen beider Linien, so ist anderseits zu setzen

$$\Delta Y = \log \frac{\alpha \cdot \bar{I}_z}{\beta \cdot \bar{I}_b} = \overline{\Delta Y} + \{\log \alpha - \log \beta\}. \quad (3)$$

Vergleich von (2) mit (3) ergibt

$$\log \alpha = (Y - \bar{Y})_z \text{ und } \log \beta = (Y - \bar{Y})_b.$$

In (2) und (3) bedeutet ΔY offensichtlich einen beliebigen, von der „wahren“ Größe $\overline{\Delta Y}$ abweichenden Wert. Die Abweichung kann man sich aus zufälligen und systematischen Fehlern der Intensitäten von Zusatz- und Bezugslinie zusammengesetzt denken. Erstere treten unabhängig voneinander auf, beeinflussen also die beiden Intensitäten in unterschiedlicher und willkürlicher Weise. Ihr Einfluß ist durch Mittelwertbildung zu verringern. Letztere dagegen verändern die beiden Intensitäten in einem bestimmten, gleichen Sinne und werden durch Mittelwertbildung nicht beeinflußt. Sieht man zunächst von den zufälligen Fehlern ab, so erkennt man, daß für systematische Schwankungen, die das Intensitätsverhältnis nicht ändern ($\alpha - \beta$), die Differenz der Y -Fehler in (2) verschwinden muß.

Eine experimentelle Nachprüfung kann statistisch in folgender Weise erfolgen: In einer Parallelreihe genügenden Umfangs, also einer Stichprobe

aus der Grundgesamtheit, die das zu untersuchende Verfahren liefert, werden die einzelnen Y -Werte der beiden Analysenlinien, ihre Mittelwerte und daraus die einzelnen Y -Fehler bestimmt. Trägt man nun die zusammengehörenden Y -Fehler von Zusatz- und Bezugslinie gegeneinander in rechtwinkligen Koordinaten auf, wie es Abb. 1 für einen speziellen Fall zeigt, so kann man eine Streuung der erhaltenen Punkte (jedes Spektrum ein Punkt) um eine Gerade annehmen, die „Schwankungsgerade“ genannt sei*.

Ist die Neigung dieser Geraden gleich eins, so gilt für das Verhältnis der aufgetragenen Y -Fehler im statistischen Mittel

$$(Y - \bar{Y})_z = (Y - \bar{Y})_b. \quad (4)$$

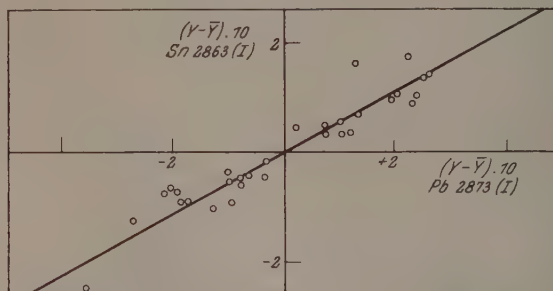


Abb. 1. Schwankungsgerade. 1% SnO_2 in Nb_2O_5 mit PbO als Standard, Kathodenverdampfung, Abbildung der Kathode.

Dann verschwindet in (2) die Differenz der Y -Fehler und die bei Anwendung der „einfachen Y -Differenz“ gemachte Annahme ($\alpha = \beta$) ist erfüllt. Das heißt, in diesem Fall ist die „einfache Y -Differenz“ die geeignetste Auswertmethode.

Bei funkenartiger Anregung scheint (4) gut erfüllt zu sein, wie die Gewichtsrechnungen der Beispiele der Tabelle 1 zeigen. Unter bestimmten Bedingungen (Wahl der zwischenabgebildeten Zone, Liniencharakter) scheinen jedoch Abweichungen aufzutreten. Die Kleinheit der Intensitätsschwankungen des Funkens im Verhältnis zu den Fehlern der photographischen Messung ermöglichte bisher keine eindeutige Feststellung.

* Noch einfacher können die Y -Werte selbst (wenn zulässig, die Schwärzungswerte) gegeneinander aufgetragen werden, da dies lediglich einer Parallelverschiebung entspricht. Auf diese Weise erhält man den gewünschten Überblick über das Schwankungsverhalten eines Intensitätsverhältnisses äußerst schnell. Für die Berechnung des im nächsten Abschnitt eingeführten Gewichtungsfaktors jedoch benötigt man die Fehlerwerte. Auf die statistischen Berechnungsmethoden wird an anderer Stelle eingegangen werden.

Dagegen fanden *Holdt* und *Schäfer*³ bei der Zinnanalyse von Niob(V)-oxyd im Dauerbogen die bereits in Abb. 1 wiedergegebene Schwankungsgerade mit einer Steigung $w < 1$. Hier gilt also im statistischen Mittel

$$(Y - \bar{Y})_z = w \cdot (Y - \bar{Y})_b. \quad (4a)$$

Die „gewogene Y-Differenz“.

Verwendet man nun statt der üblichen „einfachen Y-Differenz“ eine „gewogene Y-Differenz“ nach der Definition

$$\Delta Y_w \equiv Y_z - w \cdot Y_b, \quad (5)$$

wo der Gewichtungsfaktor w zunächst eine beliebige positive Zahl sein soll, so erhält man analog (2)

$$\Delta Y_w = \bar{\Delta Y}_w + \{(Y - \bar{Y})_z - w \cdot (Y - \bar{Y})_b\}. \quad (2a)$$

Macht man jetzt das Gewicht w gleich der Steigung der Schwankungsgeraden, so wird wegen (4a) die Differenz der Y-Fehler in (2a) zum Verschwinden gebracht. Abb. 2 zeigt für das bereits benutzte Beispiel die Änderung der Streuung $s^2(\Delta Y_w)$ bei Variation des Gewichts. $w = 1$ ergibt den Streuungswert der „einfachen Y-Differenz“, $w = 0,55$ den Minimalwert und $w = 0$ die Streuung der Analyselinie allein.

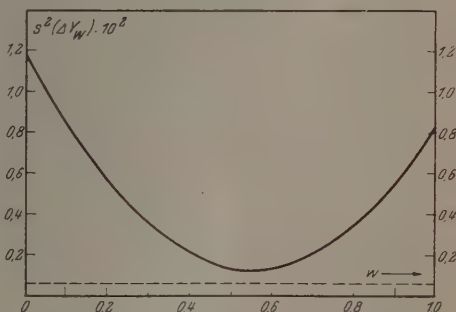


Abb. 2. Streuung der „gewogenen Y-Differenz“ als Funktion des Gewichts. 1% SnO_2 in Nb_2O_5 mit PbO als Standard, Kathodenverdampfung, Abbildung der Kathode.

Wie man sieht, ist die „gewogene Y-Differenz“ eine Verallgemeinerung der üblichen „einfachen Y-Differenz“. Mit ihrer Anwendung erreicht man die Beseitigung systematischer Fehler, die den verbleibenden zufälligen Fehlern des Verfahrens und der Intensitätsbestimmung (Punktestreuung um die Gerade) überlagert sein können.

Dagegen würde die „einfache Y-Differenz“ bei einer Steigung der Schwankungsgeraden ungleich eins selbst für *verschwindende* zufällige Fehler (alle Punkte genau auf der Geraden) eine von Null verschiedene Streuung ergeben, die um so größer wäre, je mehr w von eins abweicht!

Gewichtsbestimmungen.

Tabelle 1 bringt Beispiele von Gewichtsbestimmungen im Funken, in intermittierenden Bögen und im Dauerbogen. Die Gewichte sind

Tabelle 1. Gewichtsbestimmungen für verschiedene Anregungsarten.

Platte	Probe	Linien	Abbildung der Lichtquelle	Art der Beleuch- tung	N	w	$s^2(\Delta Y) \cdot 10^3$	$s^2(\Delta Y_w) \cdot 10^3$	$\frac{s(e)}{c}$ %	$\left(\frac{s(e)}{c}\right)_w$ %
1. Kondensierter Funken.										
354	0,5% Fe in Ni	Fe 2599 II Ni 2601 II	untere Elektrode	<i>b</i>	57	0,91	0,110	—	7,6	—
366	0,1% Mg in Al	Mg 2795 II Al 2816 II	untere Elektrode	<i>a</i>	56	0,98	0,008	—	2,0	—
2. Controlled Arc Circuit nach Price.										
345/2	2% Pb in Messing	Pb 2833 I Cu 2824 I	Kathode	<i>c</i>	24	0,97	0,060	—	5,6	—
345/2	40% Zn in Messing	Zn 2771 I Cu 2766 I	Kathode	<i>c</i>	24	0,80	0,056	—	5,4	—
3. Mechanischer Abreibbogen nach Gerlach.										
348, 349, 351, 352	wie 2.	wie 2.	Kathode, feststehend	<i>b</i>	96	0,76	0,112	0,083	7,6	6,6
				<i>b</i>	96	0,67	0,163	0,163	9,4	7,4
4. Dauerbogen.										
310, 357, 432	1% SnO ₂ in Nb ₂ O ₅	Sn 2863 I Pb 2873 I	Kathode	<i>d</i>	32	0,55	0,827	0,096	20,9	7,1
"	"	Sn 2863 I Nb 2868 II	Kathode	<i>d</i>	32	0,55	0,973	0,592	22,7	17,7

374	4% Nb ₂ O ₅ in Ta ₂ O ₅	Nb 2951 II Ta 2933 I	Kathode	d	24	0,98	0,217	10,7	—
359, 371	2% HfO ₂ in ZrO ₂	Hf 2862 II Zr 2856 II	Bogenmitte	e	36	0,76	0,546	12,5	8,0
402, 404	Spinell MgO/Al ₂ O ₃	Mg 2852 I Al 3082 I	Bogenmitte	f	40	0,79	0,213	10,6	9,2
„	„	Mg 2795 II Al 3082 I	Bogenmitte	f	40	0,53	0,186	9,9	5,7

Art der Belichtung:

a: *Einmal* 10 Minuten Vorfunk (Herstellung eines zeitlich stationären Zustandes), dann alle Aufnahmen bei durchlaufendem Funken.

b: Frische Elektrodenfläche für jede Aufnahme und 30 Sekunden Vorfunk.

c: Frische Elektrodenfläche für jede Aufnahme und 1 Minute Vorfunk.

d: 2 Minuten Vorbrand. Analysenverfahren wird zur Zeit veröffentlicht.

e: Substanz *ohne* Kohlezusatz nach der Methode von P. Herman in zirka 10 Sekunden verdampft. Sofort belichtet.

f: 30 Sekunden Vorbrand, 1 Minute belichtet.

durch rechnerische Ausgleichung gewonnen*. Der Analysenfehler $s(c)/c$ (analog der für die „gewogene Y-Differenz“) ergibt sich unter der vereinfachenden Annahme einer Eichgeraden mit der Steigung eins zu

$$\frac{s(c)}{c} (\%) = 2,3 \cdot s(\Delta Y) \cdot 100. \quad (6)$$

Es ist zu beachten, daß unter Umständen auch systematische Einflüsse, die *nicht* dem betreffenden Verfahren eigentümlich sind, einen Gewichtseffekt hervorrufen oder ihn fälschen können, z. B. die Wellenlängenabhängigkeit des Kontrastfaktors, unrichtige oder unterlassene Untergrundkorrektur, Streulichtfehler bei der Photometrie. Sie spielen bei benachbarten und intensitätsähnlichen Linien keine Rolle und müßten nur bei sehr genauen Gewichtsbestimmungen berücksichtigt werden.

Unsicher wird die Gewichtsbestimmung, wenn die durchschnittliche Größe der systematischen Schwankungen in die Größenordnung der zufälligen Fehler kommt

* Zweckmäßige Rechenformeln werden an anderer Stelle mitgeteilt. Die statistische Sicherheit der Ergebnisse ist natürlich immer zu prüfen. In den Tabellen ist der Deutlichkeit halber die Rechengenauigkeit übertrieben.

(wie es für den Funken der Fall ist). Letztere setzen sich zusammen aus den Plattenfehlern und Fehlern, die im Verfahren liegen, z. B. infolge ungenügenden Vorfunkens. In diesem Fall ist die erreichbare Genauigkeitssteigerung der quantitativen Analyse nur gering. Diese Fragen sollen ebenfalls an anderer Stelle behandelt werden. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß für eine zuverlässige Gewichtsbestimmung Parallelreihen genügenden Umfangs, zweckmäßig auf verschiedenen Platten, erforderlich sind.

Die angeführten Messungen wurden mit dem Zeiss-Quarzspektrographen Q 24 bei Zwischenabbildung der Lichtquelle auf Perutz-Spektrallplatten gemacht. Die verwendeten Linienschwärzungen lagen durchwegs in derselben Größenordnung; sie wurden mit dem Zeiss-Schnellphotometer gemessen und daraus über die jeweilige Schwärzungskurve die *Y*-Werte bestimmt.

1. Kondensierter Funken.

Beim Beispiel der Aluminiumanalyse ist der Fehler sehr gering, da ein *einmalig* ablaufender Abfunkvorgang nach Herstellung eines zeitlich stationären Zustandes zur Herstellung der *gesamten* Parallelreihe benutzt wurde. Versuche haben sichergestellt, daß hier auch bei Verwendung von frischen Elektrodenflächen für jede Aufnahme und einer vergleichsweise kurzen Vorfunkzeit das Gewicht nicht erkennbar geändert wird. Lediglich der Anteil des Verfahrens am zufälligen Fehler steigt an. Aus diesem Grunde ist auch der Analysenfehler für das Nickelbeispiel höher.

2. und 3. Intermittierende Bögen.

Die Verdampfung des gleichen Analysenmaterials in einem Controlled Arc Circuit nach *Price*¹ mit 64 μ F Ladekapazität und im mechanischen Abreibbogen nach *Gerlach* zeigt, daß ersterer in seinem Charakter dem Funken näher steht, da im Vergleich zum mechanischen Abreibbogen die Gewichte näher bei eins liegen.

4. Dauerbogen.

Die Niobanalyse, zu der die beiden Abbildungen gehören, ist nach einem Verfahren durchgeführt, das *Holdt* und *Schäfer* z. Z. in der Z. analyt. Chemie veröffentlichen. Es wird aus einer gegen den Abbrand langen Bohrung (Kathode) unvollständig verdampft und ein bestimmter Zeitabschnitt des Reaktionsablaufs in der Kohle benutzt. Für zugemischtes Blei als Standard kommt die Streuung der *Y*-Differenz durch die Gewichtsanwendung in die Nähe des Fehlers der Intensitätsbestimmung (Platte, Photometrierung, graphische Auswertung), der in Abb. 2 gestrichelt angegeben ist.

Mal die Umgebung der Kathode abgebildet. Interessant ist das Auftreten eines ganz unterschiedlichen Gewichtseffektes.

Außerdem wurde an einer Linie ein Stufenverhältnis gemessen. Hier muß das Gewicht gleich eins und die Streuung von ΔY praktisch nur durch die Plattenfehler bedingt sein.

In allen drei Fällen wurde zum Vergleich ein formaler Analysenfehler berechnet. Man sieht, daß die „gewogene Y -Differenz“ den Fehler des II, I-Paares in die Nähe des Stufenverhältnisfehlers herabdrückt, wie es zu erwarten ist. Für das Gewicht $w > 1$ ist das nicht zu erreichen, da hier durch die Gewichtsanzuwendung der zufällige Fehleranteil der Bezugsline stark vergrößert wird.

Deutungsmöglichkeiten.

Im Funken kann über das Auftreten eines Gewichtseffektes noch nichts ausgesagt werden. Bei photographischer Intensitätsbestimmung wäre er für die spektrochemische Praxis wegen des ungünstigen Verhältnisses von systematischem zu zufälligem Fehler unwichtig. Dagegen dürfte ihm im Bogen eine Bedeutung zukommen.

Das vorliegende Material kann zunächst nur Hinweise auf Deutungsmöglichkeiten geben. Allgemein zeigte der zeitliche Intensitätsverlauf bei Verdampfung aus der Kathode einen typischen Gang, wie ihn auch Holdt⁶ bei der Niobanalyse oder Hegemann und Leybold⁷ bei der Pyritanalyse finden. Es folgte einem sofort einsetzenden starken Intensitätsabfall nach etwa einer halben Minute ein allmählicher Anstieg. Rost und Hausner⁸ weisen übrigens darauf hin, daß dieser Verlauf auch bei Anodenverdampfung (Verwendung *langsam* abbrennender Graphitkohlen) in Erscheinung treten kann. Es wurde während dieses Intensitätsanstiegs belichtet.

Nach einem Vorschlag von H. Schäfer, Münster, kann man nun die Temperaturabhängigkeit von chemischen Reaktionen und Verdampfungsvorgängen, überhaupt die Temperaturabhängigkeit der sich abspielenden Vorgänge, für das Auftreten eines von eins verschiedenen Gewichtes verantwortlich machen. Allgemein gilt im Gleichgewicht für das temperaturabhängige Verhalten eines Systems in guter Näherung die Beziehung

$$\log A = -b/T + a. \quad (7)$$

Darin ist A gleich der Massenwirkungskonstanten oder dem Dampfdruck und T die Temperatur. b enthält die Reaktionswärme (und hat hier natürlich nichts mit dem Index für das Bezugselement zu tun), a die Reaktionsentropie.

Setzt man die Intensität einer Spektrallinie proportional zu A , so wird

$$\Delta Y \equiv Y_z - Y_b = 1/T \cdot (b_b - b_z) + \text{const.} \quad (8)$$

Demnach ist die „einfache Y -Differenz“ temperaturabhängig, wenn $b_z \neq b_b$ ist. Ist aber $b_z = w \cdot b_b$, so verschwindet für die „gewogene Y -Differenz“

$$\Delta Y_w \equiv Y_z - w \cdot Y_b = 1/T \cdot (w \cdot b_b - b_z) + \text{const} \quad (8a)$$

die Klammer, und ΔY_w ist jetzt temperaturunabhängig!

Der oben beschriebene, typische Intensitätsverlauf steht sicher mit den in der Kohle ablaufenden Vorgängen in Zusammenhang, so daß eine derartige Deutung naheliegt. Aus den bisher vorliegenden Messungen kann jedoch nicht mit genügender Sicherheit auf das Zutreffen dieser Hypothese geschlossen werden. Untersuchungen darüber an geeigneten Systemen sind im Gange.

Aus Tabelle 2 geht hervor, daß ein Gewichtseffekt auch für Linienpaare des gleichen Elements möglich ist. Da im Plasma die Besetzung der Quantenzustände eine Temperaturfunktion ist, wäre bei Linien mit unterschiedlichen oberen Termen ein Gewichtseffekt auch infolge von Schwankungen denkbar, die etwa durch Inhomogenitäten der Kathode zustande kommen können. Außerdem kann auftretende Absorption einen Einfluß haben. Es scheint, daß der Gewichtseffekt von der Wahl der verwendeten Linien wie der abgebildeten Bogenzone abhängt. Geeignete Versuche müssen alle diese Fragen klären.

Es konnte eine einfache Methode angegeben werden, die eine schnelle Trennung des Fehlers der spektrochemischen Analyse in einen systematischen und einen zufälligen Anteil ermöglicht. Über den zufälligen Anteil, den das Verfahren selbst liefert, lassen sich zunächst keine allgemeinen Angaben machen. Dagegen kann der systematische Anteil durch Einführung eines Gewichts am Intensitätsverhältnis (bei der photographischen Methode durch die Anwendung der „gewogenen Y -Differenz“) eliminiert und so in vielen Fällen die Analyse erheblich verbessert werden.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die bei der quantitativen Spektralanalyse übliche Bildung des photographisch gemessenen Intensitätsverhältnisses von Zusatz- und Bezugslinie als Differenz der Logarithmen ihrer Intensitäten nur dann die geringste Streuung des Intensitätsverhältnisses ergibt (also die geeignetste Auswertemethode darstellt), wenn im statistischen Mittel die Y -Fehler beider Linien einander gleich sind. Sind sie dagegen voneinander verschieden, so läßt sich eine leicht bestimmbare Zahl angeben, die, als Gewichtsfaktor an der Bezugslinie angewendet, die Streuung auf ein Minimum herabdrückt. Die damit gebildete „gewogene Y -Differenz“ ist eine Verallgemeinerung der üblichen „einfachen Y -

Differenz“ (Gewicht gleich eins). Sie eliminiert auftretende systematische Fehler am Intensitätsverhältnis und bewirkt eine erhebliche Fehlerverringerung der quantitativen Analyse, wenn die verbleibenden zufälligen Fehleranteile klein sind. Soweit bisher bekannt, scheint, im Gegensatz zu funkenartigen Verfahren, eine unterschiedliche Größe der Y -Fehler beim Bogen aufzutreten. Die Deutung dieses Effekts wird erörtert.

Summary.

It has been shown that the usual representation of the photographically measured intensity relations of the supplementary and reference lines as the difference of the logarithms of their intensities gives the smallest scattering of the intensity relationships (hence representing the most suitable method of estimation) only when the Y -error of both lines in the statistical average is identical in both cases. If, however, they are different, a number, which is easily determined, can be given, which, applied as a weighting factor to the reference line, reduces the scattering to a minimum. The “weighted Y -difference” obtained in this way is a generalization of the customary “simple Y -difference” (weight plus one). It eliminates the systematic error occurring in the intensity ratio and produces a considerable diminution of the error in the quantitative analysis, provided the residual accidental proportionate errors are slight. So far as is now known, it appears, in contrast to spark-like procedures, that different values of the Y -error appear in the arc. The meaning of this effect is mentioned.

Résumé.

On montre que la représentation habituelle des relations d'intensité mesurées photographiquement, entre une raie de référence et une autre raie, mesurées par la différence des logarithmes de leurs intensités, conduit à la plus petite dispersion des relations fondamentales (donc représente la meilleure méthode de mesure) à condition que l'erreur Y sur l'une ou l'autre raie (moyenne statistique) soit identique dans les deux cas. Cependant, s'ils sont différents, un nombre, facile à déterminer, peut servir de facteur de pondération appliqué à la raie de référence, la dispersion étant alors minimum. La «différence Y pondérée» ainsi obtenue est une généralisation de la «différence Y simple». On élimine l'erreur systématique du rapport des intensités et on diminue considérablement l'erreur en analyse quantitative, les erreurs accidentelles résiduelles étant faibles. Autant qu'on puisse s'en rendre compte, il semble que des valeurs différentes de l'erreur Y apparaissent lorsqu'on emploie l'arc contrairement à ce qui se produit avec l'étincelle. On discute le sens de cet effet.

Diskussion.

H. Rost (München): In einigen Fällen ist die Verwendung von Mg-Funkenslinien bei quantitativen Verfahren günstig, deren Intensitäten in den Zeitdiagrammen geringere Schwankungen zeigen als Bogenlinien. Die Begründung kann darin liegen, daß die Intensität von Funkenslinien — analog dem Anregungswert — umgekehrt proportional der im Bogen befindlichen Substanzmenge ist.

H. Holdt: Weitere Faktoren können noch in der vielleicht wechselnden Selbstabsorption der kalten Dampfhülle liegen. Die Mitte der Säule hat eine

hohe Temperatur und emittiert im wesentlichen Funkenlinien. Im Außenraum der Säule, aber noch nicht in der selbstabsorbierenden Zone, entstehen Bogenlinien. Es können Schwankungen durch Konvektion und Wanderung des Brennflecks auftreten. Nach einer Arbeit aus den USA sollen die Effekte der Selbstabsorption durch einen um Kathode und Anode ringförmig geblasenen Luftstrom wesentlich verringert werden.

Literatur.

- ¹ *W. Gerlach*, Z. anorg. Chem. **142**, 383 (1925).
- ² *U. Graf* und *H. J. Henning*, Formeln und Tabellen der mathematischen Statistik. Berlin: Springer-Verlag. 1953.
- ³ *G. Holdt* und *H. Schäfer*, Z. Naturforsch. **9b**, 506 (1954).
- ⁴ *W. J. Price*, Spectrochim. Acta **6**, 29 (1953).
- ⁵ *P. Herman*, Spectrochim. Acta **3**, 389 (1948).
- ⁶ *G. Holdt*, Dissertation. Stuttgart. 1953.
- ⁷ *Fr. Hegemann* und *Chr. Leybold*, Z. Erzbau u. Metallhüttenwesen VII, H. **3** (1954).
- ⁸ *Fr. Rost* und *H. Hausner*, Z. angew. Physik **6**, 275 (1954).

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Mainz.

Über die Genauigkeit spektrochemischer Additionsverfahren.

Von

Hans-J. Eichhoff und E. Mainka.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. November 1954.)

Additionsverfahren¹⁻⁴ sind die unmittelbarsten, leitprobenfreien Verfahren allgemeiner Anwendungsfähigkeit in der Spektrochemie. Der Zusammenhang zwischen der Intensität I einer Spektrallinie und der Konzentration c eines Elementes, das diese Linien emittiert, kann durch die Beziehung $I = k \cdot c^n$ dargestellt werden, wobei k und n innerhalb eines nicht zu großen Konzentrationsbereiches Konstanten sind. Die Intensität I kann dabei direkt als relative Intensität oder aber in bekannter Weise als Intensitätsverhältnis gegen eine Vergleichslinie oder den der zu messenden Linie benachbarten Untergrund auf photographisch-photometrischem oder photoelektrischem Wege gemessen werden.

Gilt für eine Probe mit der unbekannten Elementkonzentration c_0 die Beziehung $I_0 = k \cdot c_0^n$, so gilt für die unter konstant gehaltenen Bedingungen gemessenen Proben mit den genau bekannten Zusätzen $a, b, \dots e$ des zu bestimmenden Elementes (Abb. 1a):

$$I_1 = k \cdot (c_0 + a)^n \dots I_4 = k \cdot (c_0 + e)^n.$$

Wenn die Zusätze in der Größenordnung der Konzentration c_0 liegen, wird die Gesamtzusammensetzung der Probe durch diese so wenig geändert, daß die Konstanten k und n nicht wesentlich beeinflußt werden. Auf diese Weise kann man mehrere Punkte einer Konzentrations/Intensitäts-Kurve erhalten, aus der graphisch oder rechnerisch die unbekannte Konzentration c_0 ermittelt werden kann. Dieses Verfahren wurde zuerst von Gatterer¹ ausführlich behandelt und zur Abschätzung kleinster Mengen von Zusatzelementen in einem Grundelement, das spektralrein nicht erhältlich war, benutzt. Da die Herstellung von

Additionsmischungen wesentlich bequemer als die Herstellung synthetischer Standards ist, wurde dieses Verfahren dann auch bei halbquantitativen und quantitativen Untersuchungen²⁻⁵ angewandt.

Zur Auswertung der Meßdaten muß im Prinzip nur durch Extrapolation der durch die Meßpunkte gelegten Kurven der Anfangspunkt der in ihrer Einteilung durch die bekannten Zusätze festgelegten Konzentrationskala bestimmt werden. Eine solche Extrapolation ist aber nie frei von Willkür und kann nur einen Näherungswert für die unbekannte Konzentration c_0 liefern, was in Abb. 1a durch drei Möglichkeiten der Extrapolation veranschaulicht wird. Eine willkürfreie Auswertung kann

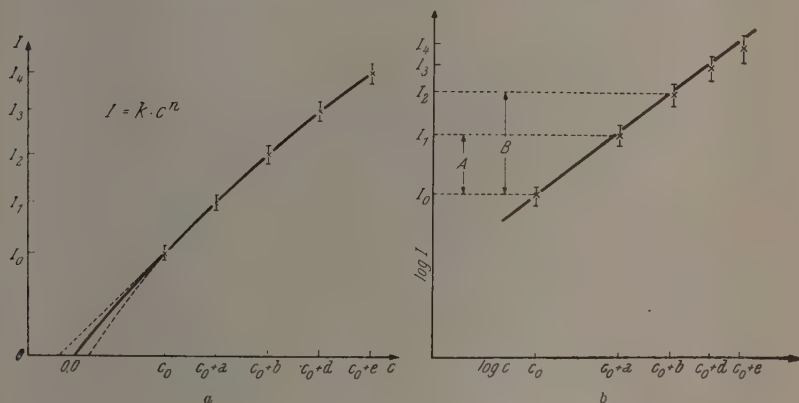


Abb. 1a und b.

in der Weise erfolgen, daß durch systematische Veränderung des Näherungswertes für c_0 in einer doppeltlogarithmischen Darstellung (Abb. 1b) der c_0 -Wert als endgültiges Ergebnis ermittelt wird, der die beste Gerade durch alle Meßpunkte liefert. Gleichwertig mit dieser graphischen Auswertung, jedoch bequemer, ist die rechnerische Behandlung nach der Beziehung:

$$\frac{B}{A} = \frac{\log \frac{(c_0 + b)}{c_0}}{\frac{(c_0 + a)}{c_0}}$$

und analog für andere sinnvolle Kombinationen von drei Meßpunkten mit anschließender Mittelwertbildung. Hierbei bedeuten A, B usw. den Logarithmus von Intensitätsverhältnissen und die Auswertfunktion wird unter Einsetzen entsprechender Werte für $c_0, a, b \dots e$ errechnet³.

Es erschien nun interessant, festzustellen, welche maximale Unsicherheit der mit dem Additionsverfahren in der angegebenen Weise

bestimmte Wert für c_0 hat, wenn für die einzelnen Meßpunkte von I ein bestimmter Fehler und für n bestimmte Werte vorgegeben werden. Zur Herabsetzung systematischer Fehler kann man, wie in Abb. 1a und 1b angegeben, mit mehr als den theoretisch notwendigen zwei Additionen arbeiten, doch wird man im allgemeinen über vier Additionen kaum hinausgehen; die Werte für n werden in den meisten Fällen in der Nähe von 1 liegen und die Unsicherheit für die I -Werte bei ± 1 bis 5%. Mit einer Modellrechnung wurden die bei ungünstigster Verteilung der Meßpunkte auftretenden Maximalfehler (F) für c_0 errechnet, wenn die I -Werte

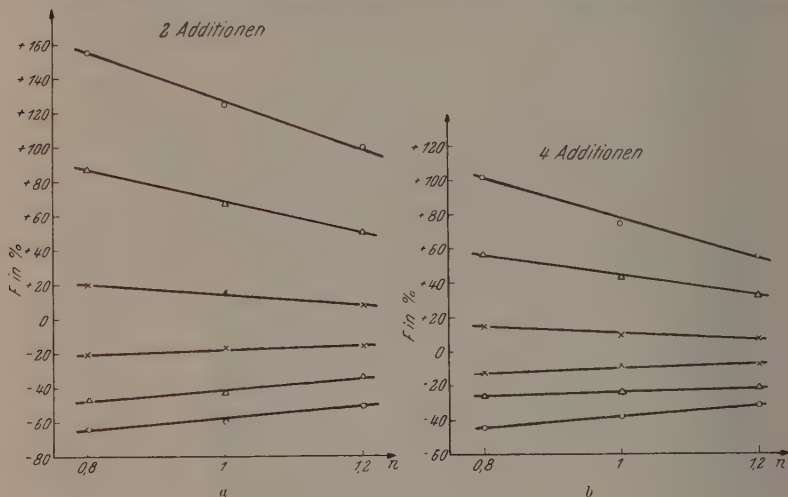


Abb. 2a und b.

eine Unsicherheit von $\pm 1\%$ ($\times$), $\pm 3\%$ ($\triangle$) und $\pm 5\%$ ($\circ$) haben, die Werte für n 0,8, 1,0 und 1,2 betragen und die Bestimmung mit zwei (Abb. 2a) und vier (Abb. 2b) Additionen ausgeführt wird. Die Additionen selbst haben im ersten Fall die Größen $b = 2c_0$ (I_2) und $e = 4c_0$ (I_4), im zweiten Fall $a = c_0$ (I_1), $b = 2c_0$ (I_2), $d = 3c_0$ (I_3) und $e = 4c_0$ (I_4), denen die Intensitätswerte (I_1) bis (I_4) entsprechen mögen.

Während bei zwei Additionen nur die Kombination von $\frac{I_2}{I_0}$ mit $\frac{I_4}{I_0}$ möglich ist, wurde bei vier Additionen der Mittelwert für die fünf sinnvollen Kombinationen $\frac{I_1}{I_0}$ mit $\frac{I_2}{I_0}$, $\frac{I_3}{I_0}$ und $\frac{I_4}{I_0}$ sowie $\frac{I_2}{I_0}$ mit $\frac{I_3}{I_0}$ und $\frac{I_4}{I_0}$ angegeben. Die Abb. 2a und 2b zeigen das Ergebnis der Modellrechnung. Die Unsymmetrie der Fehler erklärt sich daraus, daß die Intensitätsverhältnisse $\left(\frac{1}{c_n}\right)^n$ proportional sind.

An einer Reihe von Additionsbestimmungen wurde geprüft, in welchem Verhältnis der experimentell bestimmte, mittlere Fehler einer Einzelmessung (σ) für c_0 zu dem berechneten Maximalfehler steht. Hierzu wurde eine flammenspektrometrische Natriumbestimmung und Kaliumbestimmung nach dem Additionsverfahren ausgeführt, deren Einzelheiten kurz wiedergegeben seien*.

Na-Bestimmung (photoelektrische Intensitätsmessung bei $\lambda = 589 \text{ m}\mu$).

Konzentration in mg Na ₂ O/l	Intensität (Mittelwert)	σ in %	
$c_0 = 40$	109	$\pm 1,4$	Aus 33 Parallelbestimmungen ergab sich: für 2 Additionen: $\bar{c}_0 = 22,0 \text{ mg Na}_2\text{O/l}$ $\sigma = + 12,5\%$ — 10,9% für 4 Additionen: $\bar{c}_0 = 27,1 \text{ mg Na}_2\text{O/l}$ $\sigma = + 11,8\%$ — 10,2%
$c_0 + a = 80$	201	$\pm 1,3$	
$c_0 + b = 120$	279	$\pm 1,3$	
$c_0 + d = 160$	345	$\pm 1,2$	
$c_0 + e = 200$	399	$\pm 1,6$	

K-Bestimmung (photoelektrische Intensitätsmessung bei $\lambda = 765 \text{ m}\mu$).

Konzentration in mg K ₂ O/l	Intensität (Mittelwert)	σ in %	
$c_0 = 40$	77	$\pm 1,8$	Aus 45 Parallelbestimmungen ergab sich: für 2 Additionen: $\bar{c}_0 = 27,7 \text{ mg K}_2\text{O/l}$ $\sigma = + 8,3\%$ — 7,4% für 4 Additionen: $\bar{c}_0 = 33,3 \text{ mg K}_2\text{O/l}$ $\sigma = + 10,1\%$ — 9,4%
$c_0 + a = 80$	162	$\pm 1,5$	
$c_0 + b = 120$	248	$\pm 1,1$	
$c_0 + 3d = 160$	330	$\pm 1,1$	
$c_0 + e = 200$	403	$\pm 1,2$	

Außerdem wurden eine größere Anzahl von Rubidiumbestimmungen an einem für andere Zwecke erschmolzenen Rubidiumglas herangezogen, die nach dem Additionsverfahren durch Vergleich der Rb-Linie $4202 \text{ \AA}$

* Herrn Dr. H. Zoellner, Didier-Werke, Wiesbaden, der uns die Möglichkeit gab, diese Messungen in seinem Laboratorium durchzuführen, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aus.

mit den K-Linien 4044 und 4047 Å nach einer von *Hegemann* und *Zoellner*⁶ angegebenen Methode ausgeführt wurden.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt. In den Spalten 3 bis 7 sind in der gleichen Reihenfolge aufgeführt: ein aus den experimentellen Daten berechneter, mittlerer Wert für n ; der mittlere Fehler der Einzelmessung für die Werte der relativen Intensität bzw. des Intensitätsverhältnisses für die einzelnen Meßpunkte der Additionsbestimmung (σ_I); der berechnete Maximalfehler (F), der experimentell gefundene mittlere Fehler der Einzelmessung für c_0 (σ_{c_0}); der Prozentsatz des berechneten Maximalfehlers, der experimentell beobachtet wurde ($\frac{\sigma_{c_0}}{F} \cdot 100$) und die beobachteten, systematischen Abweichungen des experimentell gefundenen Mittelwertes für c_0 von dem bekannten, wahren c_0 -Wert (Δ).

Art der Bestimmung	Zahl der Additionen	n	σ_I in %	F in %	σ_{c_0} in %	$\frac{\sigma_{c_0}}{F} \cdot 100$	Δ in %
Na (flammen- spektr.)	2	1,0	$\pm 1,35$	+ 26 — 22	+ 12,5 — 10,9	49	— 45
	4			+ 14 — 12	+ 11,8 — 10,2	85	— 33
K (flammen- spektr.)	2	1,0	$\pm 1,33$	+ 26 — 22	+ 8,2 — 7,4	37	— 31
	4			+ 14 — 12	+ 10,1 — 9,4	75	— 16
Rb-Glas	2	0,80	± 5	+ 155 — 64	+ 51 — 35	44	— 12
Rb-Glas	2	0,95	± 4	+ 105 — 53	+ 61 — 38	65	— 16
Rb-Glas	2	0,80	± 9	+ 290* — 90*	+ 110 — 53	48	— 26
Rb-Glas	2	0,75	± 8	+ 275* — 100*	+ 188 — 65	33	— 35

* Extrapolierte Werte.

Es ergibt sich somit, daß, nur durch das Auswerteverfahren bedingt, für zwei Additionen der praktisch auftretende mittlere Fehler der Einzelmessung etwa 45% des berechneten Maximalfehlers betragen wird. Für vier Additionen rückt der praktisch auftretende Fehler näher an den kleineren berechneten Maximalfehler heran, so daß sich auf diese Weise

die Streuung der Resultate nicht herabsetzen läßt; dagegen werden die systematischen Fehler durch eine stärkere Berücksichtigung der Werte im Bereich kleinerer Konzentrationen deutlich geringer.

Starke systematische Fehler werden bei dem Additionsverfahren dann auftreten, wenn n einen systematischen Gang mit der Konzentration zeigt, wie es an den flammenspektrometrischen Natrium- und Kaliumbestimmungen zu erkennen ist. Als Folge der Selbstabsorption nimmt bei der Natriumbestimmung der Wert für n zwischen zwei Meßpunkten systematisch um etwa 10% ab, bei der Kaliumbestimmung um etwa 5%, was die beobachteten Minusfehler bedingt. Entsprechende Plusfehler ergeben sich bei einem systematischen Anstieg der n -Werte, was im Falle einer fraktionierten Verdampfung der Probe vorkommen kann.

Die Untersuchungen, die bei dem geringen statistischen Material nur eine Abschätzung für die zu erwartenden Fehler geben können, zeigen, daß bei den bisher bekannten Auswertmöglichkeiten das Additionsverfahren keine quantitative Methode im üblichen Sinne ist.

Herrn Professor Dr. *F. Straßmann* danken wir für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit, Herrn Professor Dr. *S. Koller* und Herrn Dozent Dr. *F. W. Schäfke* für wertvolle Diskussionen.

Zusammenfassung.

Berechnung der bei spektrochemischen Additionsverfahren möglichen Maximalfehler für einige praktisch wichtige Fälle und Vergleich mit experimentellen Ergebnissen.

Summary.

Calculation of the possible maximum error in spectrochemical addition procedures for several practically important cases and comparison with experimental findings.

Résumé.

Calcul de l'erreur maximum possible dans le procédé d'analyse spectrochimique par addition dans plusieurs cas importants et comparaison avec des résultats expérimentaux.

Diskussion.

H. Fischer (Frankfurt/Main): Wie ändert sich die Genauigkeit, wenn man die Anzahl der Zugaben erhöht, so daß man 5 bis 6 Meßpunkte bekommt?

H. Eichhoff: Ich habe den Fall mit 2 und 4 Additionen gebracht. Es ist daraus abzulesen, daß die Genauigkeit mit einer größeren Anzahl von Meßpunkten anwachsen wird, aber dann geht das Verfahren in eine zeitraubende Eichung über.

H. Michel (Billancourt): Je voudrais rappeler que la méthode d'addition a été utilisée par *Schiebling* d'une façon originale il y a quelques années à l'Université de Strasbourg. *Schiebling* prend un spectre de la substance

étudiée ajoute une quantité comme de l'élément à analyser et prend un second spectre, cette fois avec un secteur à échelons. Il cherche l'échelon d'une raie du second spectre qui a sur le cliché le même noircissement que la même raie au premier spectre. Il peut certaines conditions en déduire la teneur de l'élément analysé.

H. Eichhoff: Diese Methode ergibt zweifellos nicht die Potenzierung des Fehlers; aber mir ist nicht klar, wie man aus dem Stufenspektrum der zweiten Probe auf die wirkliche Konzentration zurückschließt. Man muß aus der gewonnenen Stufe sagen können, daß die zugemischte Konzentration A um soundso viel Prozent zu groß oder zu klein ist. Setzt man in diesem Fall die Schwärzung direkt der Konzentration proportional, so ist nicht zu übersehen, zu welchen Ungenauigkeiten diese Methode führt. Die strenge mathematische Behandlung ist schwierig und mir nicht zugänglich. Es ist mir auch nicht bekannt, wie weit der Fehler mathematisch ableitbar ist. Man müßte größere Untersuchungsreihen durchführen, um festzustellen, ob man so zu einem kleineren Fehler kommt.

H. Addink (Eindhoven): Es ist durchaus möglich, aus zwei Spektren ohne ein drittes Spektrum die unbekannte Konzentration auszurechnen.

H. Landergren (Stockholm): Haben Sie Versuche mit den roten Rb-Linien gemacht? Vielleicht kommt man damit zu besseren Ergebnissen?

H. Eichhoff: Meine Überlegungen werden nicht von der Wellenlänge der Linien bestimmt, weil ich ja eine Standardabweichung bzw. in diesem Falle eine Abweichung von einer festgelegten Fehlergrenze vorgegeben habe. Grundsätzlich haben Sie recht, daß die Rb-Bestimmung mit der Linie 4202 Å schwierig ist. Ich habe mit den roten Linien keine Erfahrung, da mir kein dafür geeignetes Plattenmaterial zur Verfügung steht. Selbstverständlich führen wir Rb-Bestimmungen, bei denen wir größere Genauigkeit erreichen wollen, flammenphotometrisch mit Indium als Vergleichselement durch und bekommen eine wesentlich höhere Genauigkeit in der Größenordnung von $\pm 1\%$.

Literatur.

- ¹ A. Gatterer, Spectrochim. Acta **1**, 512 (1941).
- ² A. C. Oertel, J. Council Scient. Ind. Res. Australia **17**, 225 (1944).
- ³ J. Gillis und J. Feckhout, Spectrochim. Acta **5**, 409 (1953); Applied Spectroscopy **8**, 81 (1954).
- ⁴ N. W. H. Addink, Rec. trav. chim. Pays-bas **67**, 690 (1948); **70**, 155 (1951).
- ⁵ L. H. Ahrens und L. G. Gorfinkle, Amer. J. Science **249**, 451 (1951).
- ⁶ F. Hegemann und H. Zoellner, Glas-Email-Keramo-Technik **3**, Nr. 8, 9, 10 u. 11 (1952).

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke A. G.,
Erlangen.

Über das halbquantitative Analysenverfahren nach Harvey und seine Durchführung mit einem Spektrographen mittlerer Dispersion.

Von

E. Golling.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. November 1954.)

Auf der Suche nach einem leitprobenfreien Analysenverfahren, das möglichst unabhängig von der Art der chemischen Zusammensetzung, der elektrischen Leitfähigkeit und der Form der Probe ist, schien das von *C. E. Harvey*¹ vorgeschlagene halbquantitative Verfahren weitgehend diesen Anforderungen zu genügen. Neben dieser Methode sind in der Literatur noch eine Reihe von halbquantitativen Verfahren bekannt, von denen jedes seine speziellen Vorteile hat². Für die Wahl des *Harvey*-schen Analysenverfahrens war dessen hohe Nachweisempfindlichkeit und das Vorhandensein umfangreicher Tabellen mit den Empfindlichkeitsfaktoren von etwa 40 Elementen besonders entscheidend.

In der vorliegenden Untersuchung soll über die Anpassung der von *Harvey* mit einem großen Quarz- bzw. Gitterspektrographen bestimmten Empfindlichkeitsfaktoren an einen mittleren Quarzspektrographen (Fuess 110 c) berichtet werden. Die Durchführung mit einem mittleren Gerät bietet den Vorteil, daß mit einer Aufnahme, das heißt mit einer einzigen Probe von 10 mg, der ganze Wellenlängenbereich von 2200 bis 4500 Å zur Auswertung zur Verfügung steht.

Aufnahmemethode und Auswertung der Spektren.

Zur Anregung der Spektren werden die Proben in geeignet geformte Töpfchen aus spektralreinem Graphit eingefüllt (Abb. 1). Zwischen der Gegenelektrode und dem als Anode geschalteten Töpfchen brennt ein Gleichstrombogen, dessen Kurzschlußstrom 13 A beträgt. Ein Einschnitt

unterhalb des Töpfchens behindert die Wärmeableitung und fördert die Verdampfung von schwer flüchtigen Substanzen. Der Einschnitt an der oberen Elektrode unterbindet ein Hinaufkriechen des Bogens und trägt wesentlich zum stabilen Abbrand bei. Belichtet wurde so lange, bis die gesamte Probe im Bogen verdampft war.

Um unter den gegebenen Anregungsbedingungen ein normal belichtetes Spektrum zu bekommen, mußte die von *Harvey* benutzte Lichtführung zum Spektrographen abgeändert werden, da die relativ große Öffnung eines mittleren Spektrographen ein stark überbelichtetes Spek-

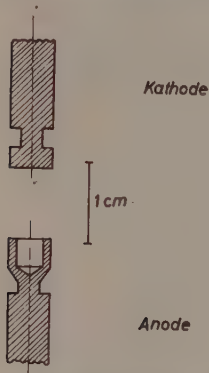


Abb. 1. Elektrodenform nach *Harvey*.

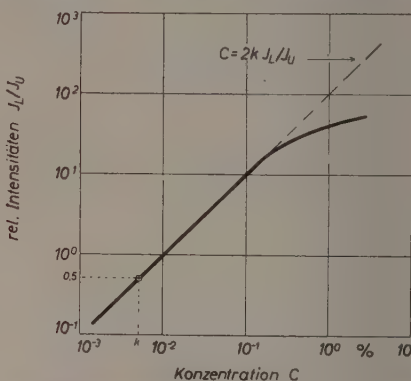


Abb. 2. Abhängigkeit der rel. Intensität von der Konzentration bei einer für das Verfahren geeigneten Analysenlinie.

trum ergibt. Wir benutzten die für quantitative Arbeiten vielfach verwendete Zwischenabbildung und brachten zur Lichtschwächung noch ein Platinfilter in den Strahlengang. Seine Durchlässigkeit war so bemessen, daß in einem mittleren Wellenlängenbereich ein Untergrund von $S = 0,2$ entstand. Die photometrische Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Zeiss-Schnellphotometer.

Harvey setzt bei der Auswertung seines halbquantitativen Verfahrens bei kleinen Beimengungen Proportionalität zwischen der emittierten Linienintensität und der Konzentration voraus, das heißt, seine Eichkurven verlaufen bei doppelt logarithmischer Auftragung unter 45° . Die relativen Linienintensitäten werden dabei in Einheiten des beiderseits der Linie gelegenen Untergrundes angegeben, dessen Intensität im wesentlichen von der verbrauchten Kohlenstoffmenge abhängt. Für die so erhaltenen Eichkurven ergibt sich im Gebiet kleiner Konzentrationen

$$c [\%] = 2k I_L/I_U, \quad (1)$$

wobei k also diejenige Konzentration bedeutet, bei der das Intensitätsverhältnis von Linie zu Untergrund 0,5 beträgt (Abb. 2). Zur Durch-

führung einer Analyse ist unter den obigen Voraussetzungen nur die Kenntnis des k -Wertes in der entsprechenden Grundsubstanz und das gemessene Intensitätsverhältnis Linie zu Untergrund nötig. Diese k -Werte sind bei *Harvey* für 40 Elemente in 40 verschiedenen Grundsubstanzen in einer Tabelle zusammengefaßt.

Korrekturfaktoren und Eichkurven.

Für die Durchführung dieses Verfahrens mit einem anderen Spektrographen sind die von *Harvey* bestimmten k -Werte, ohne daß eine Korrektur angebracht wird, im allgemeinen nicht zu verwenden. Soweit diese Korrekturen durch die optischen Konstanten des Spektralapparates bedingt sind, könnte man sie rechnerisch berücksichtigen. Da aber die Streulichtverhältnisse nur experimentell erfaßbar sind, wurden alle Einflüsse in einem empirisch bestimmten Korrekturfaktor zusammengefaßt.

Sieht man von den verschiedenen Streulichtverhältnissen in den einzelnen Spektrographen zunächst ab, so wirken sich auf die von *Harvey* bestimmten k -Werte im wesentlichen nur die veränderte Dispersion, Plattenneigung und Spaltbreite aus. Alle diese Einflüsse zusammen lassen für den benutzten Spektrographen einen wellenlängenabhängigen Korrekturfaktor $f(\lambda)$ erwarten, derart, daß für jede Wellenlänge

$$k_x = f(\lambda) \cdot k_{\text{Harvey}} \quad (2)$$

ist. k_x bedeutet dabei den noch unbekannten Empfindlichkeitsfaktor in einer bestimmten Grundsubstanz.

Wird von einer Linie die Bedingung erfüllt, daß die Intensität proportional der Konzentration des Elements in einer Probe ist, so genügt es, nur die Empfindlichkeit k_x für den jeweils benutzten Spektrographen aus einer bekannten Konzentration und dem gemessenen I_L/I_U unter Verwendung der Formel (1) neu zu bestimmen. Aus diesem k_x und den aus der Tabelle entnommenen k_{Harvey} erhält man den Korrekturfaktor $f(\lambda)$ für die benutzte Spektrallinie aus der Beziehung (2). In verschiedenen Grundsubstanzen sollte sich nun für die gleiche Nachweislinie innerhalb der Meßgenauigkeit der gleiche Korrekturfaktor ergeben. In diesem Fall lassen sich dann alle für unseren Spektrographen noch nicht bestimmten Empfindlichkeitsfaktoren k_x durch Multiplikation der *Harvey*-Werte mit dem für die entsprechende Wellenlänge geltenden Korrekturfaktor berechnen.

Da jedoch für einzelne Nachweislinien auf diese Weise keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden konnten, wurden von einer Reihe von Elementen die entsprechenden Eichkurven aufgestellt. Beispiele zeigen die Abb. 3 und 4. Die darin eingetragenen Meßpunkte stellen den arithmetischen Mittelwert aus zwei voneinander unabhängigen Proben dar. Für die meisten der von uns untersuchten Linien steigt die Intensität

proportional mit der Konzentration c an (Abb. 3). Einige erfüllen diese Voraussetzung, wie die Beispiele der Abb. 4 zeigen, jedoch nicht. Die näheren Untersuchungen ergaben, daß diese Emissionslinien auch zu sehr stark streuenden $f(\lambda)$ -Werten führen.

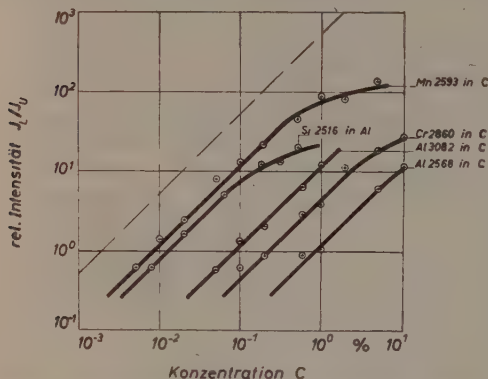


Abb. 3. Nachweislinien, deren Intensität proportional mit der Konzentration ansteigt.

k -Faktor und der Formel (1) — ohne Kenntnis der Eichkurve — einen Fehler bis zu einer Zehnerpotenz ergeben. Außerdem zeigt eine einfache Überlegung, daß von gekrümmten Eichkurven keine brauchbaren Korrekturfaktoren zu erhalten sind.

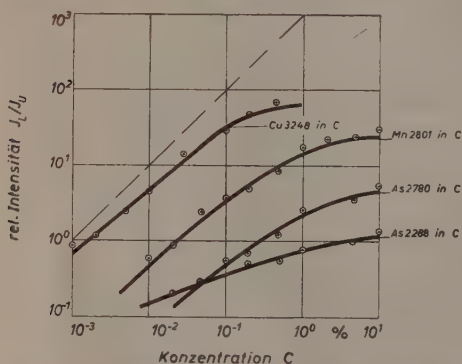


Abb. 4. Nachweislinien, deren Intensität nicht proportional mit der Konzentration ansteigt.

Verlauf der Korrekturfaktoren als Funktion der Wellenlänge.

Zur Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit der Korrekturfaktoren wurden nur Eichkurven benutzt, die unter 45° verlaufen oder zumindest in der Nähe von k nur ganz gering davon abweichen. Die daraus bestimmten $f(\lambda)$ -Werte liegen bei dem

benutzten mittleren Quarzspektrographen zwischen 1,5 und 7.

Der Faktor 1,5 gilt für das kurzwellige UV. In linienarmen Spektren erhält man deshalb in diesem Spektralbereich schon mit einem mittleren

Spektrographen Nachweisempfindlichkeiten, die mit den Werten von großen Quarz- und Gitterspektrographen vergleichbar sind.

In der Abb. 5 sind für die Verunreinigungen in Al die Korrekturfaktoren als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Wie zu erwarten war, sinkt die Nachweisempfindlichkeit in der Nähe der Cyanbanden entsprechend der Verringerung der Dispersion und der Zunahme des Streulichts. Die Genauigkeit in der Bestimmung des Korrekturfaktors (s. Abb. 5, Cu-Linie 3248 Å) und die Abweichungen der einzelnen Meßpunkte von der eingezeichneten Kurve beträgt etwa 10%.

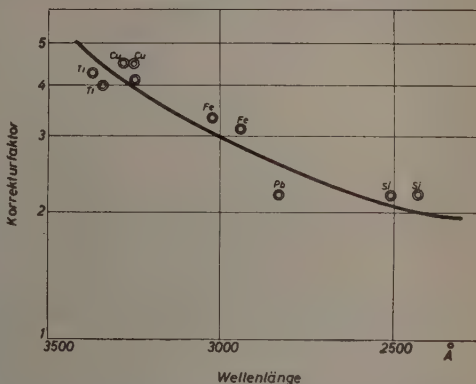


Abb. 5. Verlauf der Korrekturfaktoren als Funktion der Wellenlänge, bestimmt aus verschiedenen Verunreinigungen in Aluminium.

Für andere Grundsubstanzen liegen die entsprechenden Kurven etwas höher oder tiefer. Trägt man alle experimentell bestimmten Meßpunkte in ein Diagramm ein (Abb. 6), so sieht man, daß die Streuung um eine mittlere Kurve — die ziemlich genau derjenigen in Abb. 5 entspricht — im extremen Fall etwa $\pm 50\%$ beträgt. Die Fehlerbreite der $f(\lambda)$ -Faktoren, denen durch die Eichung nun die Ungenauigkeit der k -Werte anhaftet, ist damit von der gleichen Größenordnung, wie sie Harvey bei seinen Untersuchungen fand.

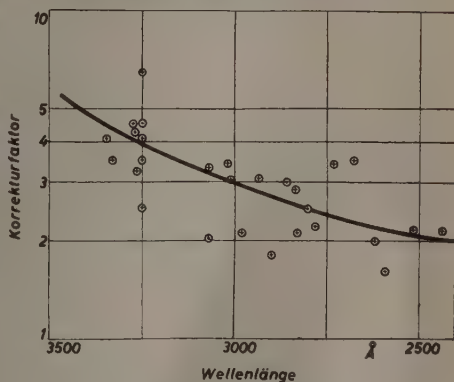


Abb. 6. Streuung der $f(\lambda)$ -Faktoren in verschiedenen Grundsubstanzen.

Mit den gemittelten Korrekturfaktoren der Abb. 6 (ausgezogene Kurve) wurden nun die von uns nicht experimentell bestimmten

k_x -Werte für unseren Spektrographen umgerechnet und lieferten bei der Durchführung von Analysen Resultate, die in der Regel auf $\pm 50\%$ mit den Werten der chemischen Analyse übereinstimmen.

Einfluß der Grundsubstanz auf die Lage und Form der Eichkurven.

Bei Linien, deren Eichkurven mit einer kleineren Steigung als 45° verlaufen, kommt man um eine Neueichung nicht herum; es sei denn, man nimmt einen möglichen Fehler von einer Größenordnung in Kauf.

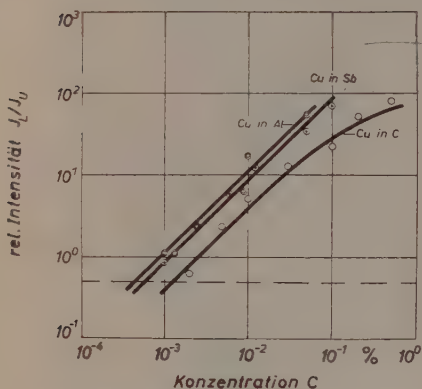


Abb. 7. Eichkurven von Cu 3274 Å in den Grundsubstanzen Al, Sb und C.

Wie die Abb. 7 am Beispiel der Cu-Linie 3274 Å zeigt, bleiben Form und Steigung der Eichkurven in den Grundsubstanzen Al, Sb und C unverändert, wenn man sich auf Konzentrationen bis zu 15 k beschränkt.

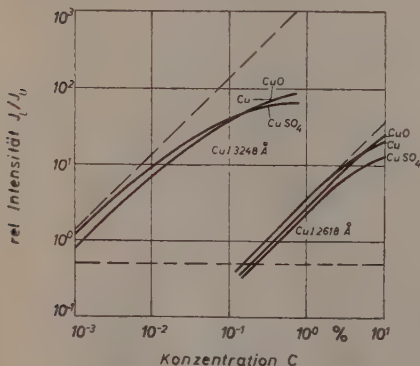


Abb. 8. Einfluß der Anionen auf die Eichkurve von Cu 3248 Å.

Da es sich hier meist um letzte Linien handelt, die gerade für die Spurenanalyse besonders wertvoll sind, haben wir geprüft, inwieweit eine einmal bestimmte Eichkurve ihre Neigung und Form in Abhängigkeit von der Grundsubstanz und dem Anion der benutzten Verbindung ändert. Für die Untersuchung wurden die Cu-Linien 3248 Å und 3274 Å gewählt, die zwar nicht zu den extrem geneigten Kurven führen, aber deren Verhalten sinngemäß auch auf andere Linien angewendet werden kann.

Verändert wird lediglich der k -Faktor, was durch eine Verschiebung der Eichkurve im wesentlichen parallel zur Ordinate bewirkt wird.

Der Einfluß der Anionen einer Verbindung auf die Eichkurve wurde an den Mischungsreihen Cu, CuO und CuSO₄ untersucht. In der Abb. 8 sind die Eichkurven der Cu-Linien 3248 Å und 2618 Å wiedergegeben. Um die Übersichtlichkeit nicht zu stören, sind die Meßpunkte weggelassen worden. Aus den erhaltenen Kurven ist zu

entnehmen, daß die Sauerstoffverbindung praktisch zur gleichen Eichkurve führt, wie das reine Metall. Die etwas stärkere Krümmung

der Eichkurve von Cu 2618 Å bei höheren CuSO_4 -Konzentrationen in der Probe läßt sich dadurch umgehen, daß man bei der Auswertung mit dieser Linie im Konzentrationsbereich von k bis $10 k$ bleibt.

Frl. *Siegel* und Herrn *Regelsberger* danke ich für die Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten.

Zusammenfassung.

Der größte Teil der in den *Harveyschen* Tabellen niedergelegten Empfindlichkeitsfaktoren ist auf einen mittleren Spektrographen übertragbar, da die zugehörigen Eichkurven der Proportionalität von Intensität und Konzentration entsprechen. Für die erhaltenen Korrekturfaktoren wurde eine sinnvolle Wellenlängenabhängigkeit gefunden, die es erlaubt, die nicht experimentell bestimmten k -Werte mit einer Genauigkeit von $\pm 50\%$ aus den *Harveyschen* k -Werten zu ermitteln.

Für Linien, die im Grundzustand eines Atoms endigen, gilt die Proportionalität nicht mehr streng, jedoch ist es möglich, mit einer einmal bestimmten Eichkurve und den zu verschiedenen Grundsubstanzen gehörenden k -Werten auszukommen, wenn man im Konzentrationsbereich von k bis $10 k$ analysiert.

Eine Verallgemeinerung dieser Forderung auf alle Nachweislinien erhöht wesentlich die Genauigkeit und Sicherheit bei der Anwendung des Verfahrens. Der Einfluß der Anionen auf das Ergebnis kann im allgemeinen unberücksichtigt bleiben, wenn die Eichkurve ebenfalls nur bis zu Konzentrationen von $10 k$ benutzt wird.

Summary.

Most of the sensitivity factors contained in the *Harvey* tables can be transcribed for a medium spectrograph, since the corresponding calibration curves conform to the proportionality of intensity and concentration. A significant wave length dependence has been found for the correction factors obtained. This permits the non-experimentally determined k -values to be obtained from the *Harvey* k -values with an accuracy of $\pm 50\%$.

For lines, which terminate in the ground state of an atom, the proportionality does not hold strictly any longer, but it is still possible, given a once determined calibration curve and the k -values belonging to various ground substances, to arrive at satisfactory results provided a concentration range of k to $10 k$ is analyzed. A generalization of this requirement to all detection lines produces a considerable advance in the accuracy and reliability in the application of this procedure. In general, the influence of the anions on the result can be disregarded, provided the calibration curve likewise is used only up to concentrations of $10 k$.

Résumé.

On peut transformer pour un spectrographe medium la plupart des facteurs de sensibilité contenus dans les tables de *Harvey*; puisque les courbes d'étalonnage correspondantes supposent la proportionnalité de l'intensité et

de la concentration. On a établi une relation entre les facteurs de correction et la longueur d'onde. Ceci permet de déterminer les valeurs k sans aucune expérience, à partir des valeurs de *Harvey* avec une précision de $\pm 50\%$.

On n'observe pas une proportionnalité stricte de toutes les intensités des raies dont le niveau final est l'état fondamental de l'atome, mais il est encore possible, à partir d'une courbe d'étalonnage et des valeurs de k correspondant à diverses substances de base, d'obtenir des résultats satisfaisants lorsqu'on analyse des produits tels que k varie de 1 à 10. La généralisation de cette méthode à toutes les raies d'analyse entraîne une très sensible amélioration de la précision et de la sécurité dans l'application de ce procédé. On peut négliger l'influence des anions puisqu'on emploie la courbe d'étalonnage pour des concentrations inférieures à $10 k$.

Diskussion.

H. *Eichhoff* (Mainz): Wenn Sie nicht nur ein Element in verschiedenen Grundsubstanzen, sondern mehrere Elemente mit verschiedenen Linien haben, können Sie dann noch immer die gleiche Fehlergrenze beobachten oder wird sie beträchtlich überschritten?

H. *Golling*: Grundsubstanzen sind Antimon, Aluminium und Kohle. Zugehörige Elemente wurden von mir angeführt. Bei diesen Elementen haben wir keine Abweichungen gefunden. Bei anderen Kombinationen könnten Abweichungen auftreten. Mit nach *Harvey* umgerechneten k -Werten haben wir eine Reihe von Analysen durchgeführt und gute Übereinstimmung mit chemischen Analysen erhalten. Es sind uns keine Abweichungen über den Faktor 2 bekannt.

H. *Holdt* (Stuttgart): Die Verdampfung sollte eine vollständige sein, es zeigt sich aber, daß gewisse Substanzen verspritzen oder sich als Oxyde auf der Kohle niederschlagen. So werden bei einer Verdünnung eines Oxydes mit fünf Teilen Kohle und Verdampfung aus der Kathode mit Sicherheit Niederschläge auf dieser erhalten.

H. *Addink* (Eindhoven): Man soll niemals aus der Kathode, sondern aus der Anode verdampfen. Es ist bei Anwendung einer allgemeinen Methode nicht möglich, alle schwer verdampfenden Metalle aus der Kathode zum Leuchten zu bringen. In unserem Labor verdampfen wir oft 6 bis 8 Minuten und fanden niemals Niederschläge auf der Anode.

H. *Holdt*: Was machen Sie, wenn Sie einen sehr empfindlichen Nachweis mit der Glimmschichtmethode durchführen, also aus der Kathode verdampfen müssen?

H. *Addink*: Dann verdampfe ich noch immer aus der Anode.

H. *Golling*: Mit dem *Harveyschen* Verfahren ist es z. B. nicht möglich, Messing zu analysieren. Sobald der Bogen eingeschaltet wird, ist alles versprüht und verdampft.

H. *Holdt*: Ich würde in diesem Falle pulverisieren und aus Kohle verdampfen, bekomme dann aber große Schwankungen, wie Sie aus den Diagrammen der Magnesium- und Aluminium-Verdampfung aus der Kathode sahen.

H. *Addink*: Wenn Sie eine sehr enge Bohrung haben und daraus verdampfen, so ist es möglich, daß besonders durch die geringe Masse der Elektrode die Temperatur so schnell ansteigt, daß die Probe explosionsartig verdampft. Wir setzen daher verschiedene Stoffe zu, z. B. Quarz, und erreichen, wenn die Temperatur langsam und stetig steigt, daß wir viel weniger Schwierigkeiten haben wie bei der explosionsartigen Verdampfung.

H. *Golling*: Muß die Substanz bei Ihrem Verfahren weitgehend pulverisiert sein oder kann man dabei auch Stücke verwenden?

H. *Addink*: Man kann auch Stücke verwenden.

H. *Holdt*: Erhalten Sie auch Molekülbanden, wenn die Bogenmitte abgebildet und relativ lange belichtet wird? Verwenden Sie auch Spektrographen großer Dispersion?

H. *Addink*: Wir erhalten auch Molekülbanden. Der verwendete Spektrograph hat große Dispersion.

H. *Golling*: Ich wollte zur Frage des Untergrundes im *Harveyschen* Verfahren noch bemerken, daß die Sache sehr problematisch ist und daß große Schwankungen in der Größenordnung von 10% auftreten können, vor allem durch die Banden. Es sind viele Bandensysteme da, die nicht aufgelöst werden und sich dem durch das Kohlengas bedingten Untergrund überlagern. Wenn *Harvey* sagt, daß der Untergrund allein von der verbrauchten Kohlenmenge abhängt, trifft dies nicht ganz zu, sondern es kommt auch noch die Wirkung der Banden hinzu.

Literatur.

¹ *C. E. Harvey*, Spectrochemical Procedures, Publ. by Applied Res. Labs., Glendale, California. A Method of Semi-Quantitative Spectrographic Analysis, Publ. by Applied Res. Labs., Glendale, California.

² *J. Eeckhout*, Verhand. Koninkl. Vlaamse Acad. Belg. 1944. *J. Gillis*, Analyt. Chim. Acta 1, 38 (1947). *N. W. H. Addink*, Spectrochim. Acta 5, 495 (1953). *J. Beintema* und *J. Kroonen*, Mikrochim. Acta [Wien]. 345 *W. Setdel*. Noch nicht veröffentlicht.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Österreichischen Stickstoffwerke
Aktiengesellschaft Linz/Donau.

Die Verwendung alkoholischer Lösungen bei der flammen- photometrischen Analyse.

Von

A. Fink.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. Januar 1955.)

Für die flammenphotometrische Bestimmung der Alkalien und Erdalkalien sind bisher ausschließlich wäßrige Lösungen herangezogen worden*. Die Genauigkeit und Empfindlichkeit dieser quantitativen Bestimmungsmethode ist bei Verwendung von Flammenphotometern mit Spektrallinienfiltern besonders für Calcium und Magnesium nicht immer ausreichend, da die Anwesenheit anderer Kationen das Analysenergebnis beeinträchtigen kann. Dies tritt vor allem dann ein, wenn die leichter zur Emission anregbaren Alkalimetalle im Überschuß vorhanden sind und dadurch kleine Mengen von Calcium und Magnesium daneben nicht einwandfrei erfaßt werden können. Die Verwendung von einigen Alkoholen als Lösungsmittel für bestimmte Calcium- und Magnesiumsalze verbessert die flammenphotometrische Bestimmung dieser Metalle ganz wesentlich. Man erzielt dabei einen doppelten Vorteil: Es tritt höhere Emission ein und man erreicht durch verschiedene Löslichkeit einzelner Salze eine sehr gute Trennung von bestimmten Alkali- und Erdalkalimetallen.

Da man für eine in seltenen Fällen gewünschte quantitative Bestimmung von Calciumnitrat** neben Calciumcarbonat, -sulfat usw. die

* Nur *Curtis, Knauer* und *Hunter*¹ haben metallorganische Verbindungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln flammenphotometrisch bestimmt und vor allem Kohlenwasserstoffe für Ba, Ca und Na als Lösungsmittel dieser Metalle, die allerdings nur in organischen Stoffen gebunden waren, vorgeschlagen.

** So wirken z. B. in verschiedenen anorganischen Produkten Calciumnitratgehalte durch ihre Hygroskopizität qualitätsverschlechternd.

gute Löslichkeit des Nitrates in Alkoholen heranziehen muß, war es naheliegend, die erhaltene alkoholische Lösung des Calciumnitrates einer direkten flammenphotometrischen Analyse zuzuführen. Die ursprüngliche Verarbeitung absoluter methanolischer oder äthanolischer Lösungen erfolgte bisher durch Abdestillieren des Methanols oder Äthanol und der nachfolgenden maßanalytischen Calciumbestimmung über das Oxalat. Für diese übliche Bestimmungsmethode verwendete man wegen ihrer niedrigen Siedepunkte Methanol oder Äthanol, mußte aber gleichzeitig in Kauf nehmen, daß man mit diesen beiden Alkoholen unter Abschluß arbeiten mußte, um die Lösungen wasserfrei zu erhalten. Bei der Wahl eines höheren Alkohols für die direkte flammenphotometrische Auswertung, wie zum Beispiel des billigeren Isoamylalkohols als Lösungsmittel, wurde von den folgenden Erwägungen ausgegangen: Isoamylalkohol läßt sich leichter wasserfrei erhalten wie dessen niedere Homologen. Es genügt nach Stehen über wasserfreiem Natriumsulfat, das darin praktisch unlöslich ist, eine einfache fraktionierte Destillation. Man kann außerdem ohne Luftabschluß mit den erhaltenen Lösungen arbeiten, was besonders die Filtration dieser Lösungen erleichtert. Ferner hat Isoamylalkohol eine niedrigere Dielektrizitätskonstante als Methanol und Äthanol. Er löst zwar Calciumnitrat und Calciumchlorid bis zu hohen Konzentrationen, jedoch Calciumsulfat und Calciumcarbonat nur noch spurenweise. Ebenso bleiben die Nitrate, Sulfate, Chloride und Carbonate des Natriums und Kaliums, die am häufigsten im Überschuß als störende Begleitelemente bei der Analyse zu erwarten sind, in Isoamylalkohol praktisch ungelöst. Die Löslichkeiten dieser Verbindungen fallen mit steigendem Kohlenstoffgehalt in der homologen Reihe der aliphatischen Alkohole. Damit ist eine einfache und gute Trennung von Calcium, das als Nitrat oder Chlorid vorliegen muß, und den Alkalimetallen Natrium und Kalium gegeben. Störungen durch diese beiden Metalle sind bei der weiteren flammenphotometrischen Behandlung nicht zu erwarten. Ebenso sind Blindwerte für die alkoholischen Lösungsmittel (Flammenuntergrund) im verwendeten Bereich von $616\text{ m}\mu$ für die Ca-Linie und von $384\text{ m}\mu$ für die Mg-Linie nicht beobachtet worden. Das hierzu verwendete Flammenphotometer der Fa. Dr. B. Lange, Berlin-Steglitz, Modell II, hat sich gut bewährt, nur mußte die Einrichtung zum Versprühen der Lösungen wegen der Brennbarkeit des Lösungsmittels geändert werden.

Apparatur.

Das System des Lange-Flammenphotometers wird als bekannt vorausgesetzt². Wie Abb. 1 zeigt, wurde die Sprühkammer am Ansaugrohr (A) mit einer Schutzkappe (S) versehen, die das kleine Erlenmeyerkölbchen mit der Meßlösung im oberen Teil überdeckt. Die Schutzkappe trägt

ein seitliches Saugrohr, das an einer Wasserstrahlpumpe angeschlossen ist. Alle aus dem Probenkölbchen austretenden Lösungsmitteldämpfe werden durch einen dauernden Luftstrom abgesogen. Damit ist das Aufsteigen der brennbaren Dämpfe zur nahe darüberliegenden Acetylen-Luft-Flamme des Photometers ausgeschlossen. Das am Ablauf der Sprühkammer angeschlossene zweimal U-förmig gebogene Heberrohr (*H*) wurde

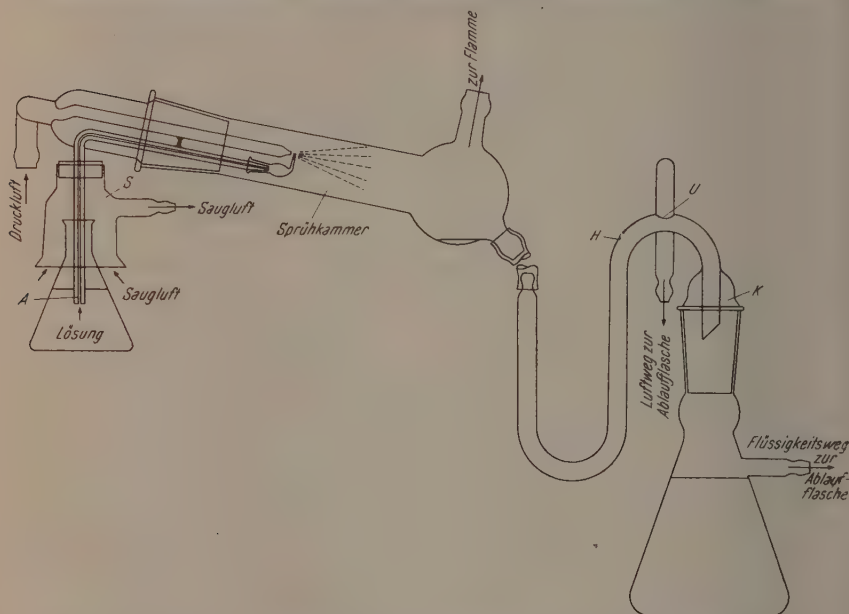


Abb. 1. Sprühkammer mit Ansaug- und Ablaufeinrichtung für brennbare Lösungsmittel zum Flammenphotometer nach Lange.

einerseits mit einer Schliffkappe (*K*) versehen, die in einem Schliffkölbchen sitzt, das als Überlaufgefäß dient, und andererseits wurde die als Heberunterbrechung (*U*) dienende Öffnung am oberen Bogen des Rohres mit einem weiteren U-förmigen Rohr versehen, das als geschlossener Luftweg zu einem tieferstehenden großen Ablaufgefäß führt. Der Saugstutzen des kleinen Schliffkölbchens führt ebenso zum großen Ablaufgefäß (s. Abb. 2), das zweckmäßig unter dem Tisch für die Apparatur Platz findet. Das Ablaufgefäß ist durch einen dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen, wobei eine Öffnung über ein mit Aktivkohle gefülltes Absorptionsröhrchen die Verbindung zur Raumluft herstellt und über die Luftleitung zum Heberrohr das automatische Abhebern und Abfließen der kondensierten Lösung aus der Sprühkammer gewähr-

leistet. In Abb. 2 ist der gesamte schematische Aufbau der Apparatur ersichtlich. Durch diese Anordnung des Versprühungs Vorganges wird das Entflammen brennbarer Lösungsmitteldämpfe und die Geruchsbelästigung durch höhere Alkohole vermieden. Für eine günstige Flammgröße wurde 0,4 atü Luftdruck für die Sprühkammer und 30 bis 40 mm Wassersäule Gasdruck für die Acetylenzufuhr zur Flammendüse verwendet. Die übrige Einrichtung des Flammenphotometers von Lange blieb unverändert.

Einfluß des Lösungsmittels auf die Emissionsintensität.

Nun hat sich bei den Messungen alkoholischer Lösungen von Calcium und Magnesium gezeigt, daß die Emission in der Acetylen-Luft-Flamme bedeutend verstärkt werden kann, wenn man die aliphatischen Alkohole in der Reihenfolge mit steigenden Verbrennungswärmen als Lösungsmittel heranzieht. Es wird angenommen, daß in der Reihe der homologen Alkohole: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amylalkohol usw. eine Steigerung der Flammentemperatur und damit der Linienemission eintritt. Für Calcium und Magnesium ergibt sich in amyalkoholischer Lösung gegenüber Wasser eine Erhöhung des entsprechenden Photostromes des Selen-Meßelementes um etwa das Dreifache. Wäßrige Eichlösungen von 0,03 mg Calcium/ml lassen sich ohne Photostromverstärkung nur mehr mit 5 bis 10% Genauigkeit messen, in Isoamylalkohol ist dies jedoch ohne weiteres noch auf $\pm 1\%$ möglich. Für Magnesium liegen die Verhältnisse etwas ungünstiger. Es sollte zur Erreichung der gleichen Genauigkeit nicht unter eine Verdünnung von 0,05 mg Mg/ml in der Probelösung — selbst bei Verwendung des vorgesehenen Meßverstärkers — gegangen werden.

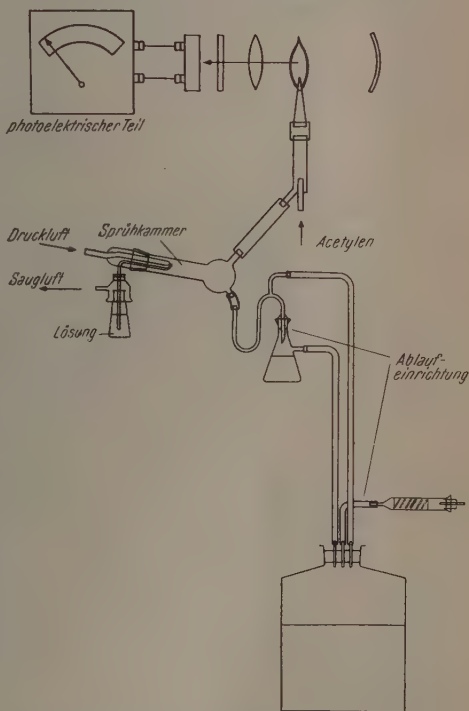


Abb. 2. Darstellung der flammenphotometrischen Einrichtung zur Analyse alkoholischer Lösungen von Ca- und Mg-Salzen (schematisch).

In der folgenden Tabelle 1 und der zugehörigen Abb. 3 ist die in Skalenteilstrichen des Galvanometers ausgedrückte Ca-Linienintensität

Tabelle 1. Zusammenhang zwischen Emissionsintensität von Calcium und den homologen aliphatischen Alkoholen als Lösungsmittel bei der flammenphotometrischen Bestimmung für die Konzentration von 0,5 mg $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{ml}$.

Lösungsmittel	Emissionsintensität der Ca-Linie 616 m μ in Skalenteilen des Galvanometers	Verbrennungsenthalpie ΔI in kcal/g
Äthylalkohol	15,4	7130
Propylalkohol	17,8	8020
Butylalkohol	26,2	8630
Amylalkohol	27,2	8960
Oktylalkohol	19,7	9700

in Abhängigkeit vom Lösungsmittel angegeben. Während in der homologen Reihe der aliphatischen Alkohole die Verbrennungswärme vom

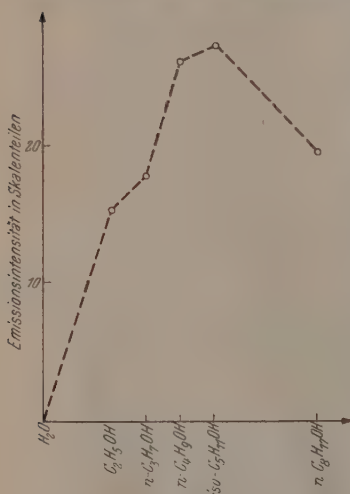


Abb. 3. Zusammenhang zwischen Emissionsintensität von Calcium und den aliphatischen Alkoholen als Lösungsmittel für 0,5 mg $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{ml}$ bei 616 m μ .

Methanol zum Äthanol um 25% des Wertes steigt, beträgt der Unterschied, der von Glied zu Glied der Reihe stetig abnimmt, beim Amyl- bis Oktylalkohol nur mehr 3% des Wertes. Die Meßwerte für Ca lassen erkennen, daß die offensichtliche Wirkung der steigenden Verbrennungswärmen nicht allein für die Höhe des Wertes verantwortlich ist. Es wirken andere physikalische Eigenschaften in entgegengesetzter Richtung, so vermutlich die Viskosität. Außerdem ist die schlechtere Löslichkeit von Calciumnitrat und Calciumchlorid mit steigendem Molekulargewicht des aliphatischen Alkohols als Lösungsmittel ungünstig. Man erhält praktisch einen maximalen Effekt bei der Verwendung von Amylalkohol. Da n-Amylalkohol sehr viel teurer ist und in großen Mengen nicht leicht beschafft werden kann, hat sich Isoamylalkohol als

Lösungsmittel sehr bewährt. Wie bereits erwähnt, läßt sich dieser Alkohol durch fraktionierte Destillation gut reinigen.

Auf gleiche Weise wurden die zu Vergleichsversuchen herangezogenen isomeren Butylalkohole rein und wasserfrei erhalten, an deren Calciumnitratlösungen nun gezeigt werden soll, wie sich in diesem Falle die erzielte Emissionsintensität zu den wesentlichen physikalischen Eigenschaften der Butylalkohole verhält. Löst man Calciumnitrat in den vier isomeren Butanolen in gleicher Konzentration, so erhält man im Langeschen Flammenphotometer mit der oben beschriebenen Sprüheinrichtung im n-Butanol (primär) den größten photometrischen Ca-Meßwert, im iso-Butanol (tertiär) den kleinsten. Aus nachstehender Tabelle 2 und Abb. 4 ersieht man, daß nur die Kochpunkte und die Oberflächenspannungen mit dem

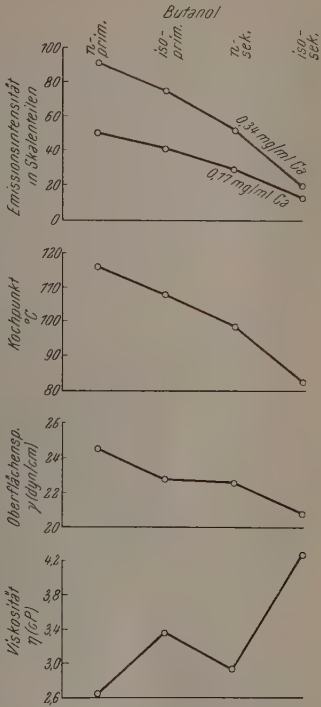


Abb. 4. Zusammenhang zwischen Emissionsintensität von Calcium und physikalischen Eigenschaften der Butanole bei der flammenphotometrischen Analyse in butanolischen Lösungen für 0,17 mg Ca/ml und 0,34 mg Ca/ml bei 616 $m\mu$.

Tabelle 2. Zusammenhang zwischen Emissionsintensität von Ca und physikalischen Eigenschaften der Butanole bei der flammenphotometrischen Analyse in alkoholischen Lösungen.

Lösungsmittel	n-Butanol primär	iso-Butanol primär	n-Butanol sekundär	iso-Butanol tertiär
Kochpunkt ($^{\circ}\text{C}$)	116	108	99	82,5
Verbrennungsenthalpie ΔH (Kcal/mol)	—638,2	—635,5	—637	—629,6
Viskosität η bei 25 $^{\circ}\text{C}$ (cP)	2,62	3,36	2,93	4,26
Oberflächenspannung γ bei 20 $^{\circ}\text{C}$ (dyn/cm)	24,6	22,8	22,6	20,7
Emissionsintensität der Ca-Linie 616 $m\mu$ in Skalenteilen des Galvanometers (Skt)	0,17 mg Ca/ml als $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 51,0	41,9	29,6	12,8
	0,34 mg Ca/ml als $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 92,0	76,5	53,2	19,5

Verhältnis der Emissionsintensitäten konform gehen. Die Verbrennungsenthalpien sind fast gleich groß und ihre geringen Unterschiede scheinbar ohne Bedeutung. Die Viskositäten liegen in einer gebrochenen Linie und zeigen keinen offensichtlichen Zusammenhag.

Allgemein kann angenommen werden, daß mit steigender Oberflächenspannung kleinere, haltbarere Tröpfchen gebildet werden, die für eine stabilere Aerosolbildung verantwortlich sein dürften. Dadurch treten größere Lösungsmittelmengen und damit Lösungspartner in die Flamme, die Calcium-Emissionslinien werden intensiver*.

Quantitative Calciumbestimmung als $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bzw. als CaCl_2 in isoamylalkoholischer Lösung.

Zur quantitativen flammenphotometrischen Bestimmung von Calcium eignen sich isoamylalkoholische Lösungen von Calciumnitrat, die durch Ausschütteln der feingepulverten Proben mit wasserfreiem Isoamylalkohol erhalten werden. Das Probematerial muß trocken sein. Das in der Probe vorhandene Calciumnitrat wird in kurzer Zeit vom Lösungsmittel aufgenommen. Calcium, das als Chlorid vorliegt, geht dabei ebenso quantitativ in Lösung, nicht jedoch Calciumsulfat oder -carbonat. Calcium läßt sich in allen Verbindungsformen (z. B. CaCO_3 , Ca-Acetat, Ca-Oxalat usw.) quantitativ erfassen, wenn es durch Behandlung mit Salpetersäure bzw. Salzsäure und darauffolgendes Abrauchen in einen Trockenrückstand übergeführt werden kann, in dem es als Salz einer der beiden Säuren zurückbleibt. Nach dem Veraschen organischer Stoffe muß die Substanz noch mit Salpetersäure oder Salzsäure befeuchtet werden, damit Calciumoxyd und -carbonat in die lösliche Form des Nitrats und Chlorids gelangen. Die Methode ist auch geeignet, bestimmte leicht oxydierbare organische Substanzen, wie Harn, Blut, Sera usw. durch bloßes Eindampfen mit Salpetersäure zur quantitativen Calciumbestimmung vorzubereiten.

Schließlich können auf schnellstem Wege kleine Mengen von metallischem Calcium in Reinetallen, wie Blei, Aluminium usw., oder größere Gehalte von Calcium als Legierungsbestandteile (Bahnmittel) flammenphotometrisch bestimmt werden. Man bringt das mit Salpetersäure zerstörte Metall zur Trockne, nimmt mit Isoamylalkohol auf und photometriert die zur Marke aufgefüllte Lösung in der Flamme.

Zweckmäßig wird eine Einwaage von einigen Zehntelgramm bis einigen Gramm Substanz je nach dem erwarteten Calciumgehalt in fein

* In einer nach der Vortragsstgung fortgesetzten Untersuchung konnten die Zusammenhänge zwischen Emission und Oberflächenspannung bzw. Viskosität an Zweistoffgemischen weiter geklärt werden. Die Arbeit steht vor dem Abschluß.

gepulvertem Zustand in einer 100-ml-Schliffflasche mit 50 ml Isoamylalkohol übergossen, $\frac{1}{2}$ Stunde in einer Schüttelmaschine kräftig geschüttelt und hierauf durch ein trockenes Papierfilter in einen trockenen oder mit Isoamylalkohol gut gespülten 100-ml-Meßkolben filtriert. Man wäscht mehrmals mit reinem Lösungsmittel nach, bis die Kolbenmarke nahezu erreicht ist. Hierauf wird nach Temperaturangleichung genau bis zur Marke aufgefüllt. Die gut durchgeschüttelte Lösung kann sofort im Langeschen Flammenphotometer gemessen werden.

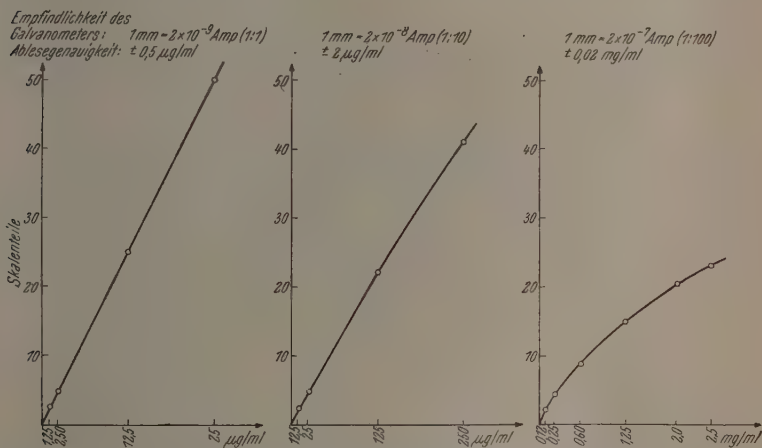


Abb. 5 bis 7. Flammenphotometrische Bestimmung von Calcium in isoamylalkoholischer Lösung bei $616 \text{ m}\mu$.

Die vorstehenden Kurven Abb. 5, 6 und 7 und die Tabelle 3 geben die günstigen Konzentrationsbereiche bei den entsprechenden Empfindlichkeiten des Galvanometers und die erzielbare Analysengenauigkeit an. Bei Konzentrationen bis zu $25 \mu\text{g/ml}$ Lösung, das heißt bei einer für die photometrische Messung notwendigen Lösungsmenge, mindestens von 10 ml mit insgesamt 10 bis $250 \mu\text{g}$ Calcium, erhält man direkte Proportionalität für das Verhältnis der Ca-Linienintensität und der Konzentration (s. Abb. 5). Kurve 6 und 7 zeigt, daß bei höheren Konzentrationen etwa bis zu $2,5 \text{ mg/ml}$ Lösung wohl genau gemessen werden kann, die Eichkurve jedoch nicht mehr linear verläuft.

Bei jeder Meßreihe werden etwa drei Eichlösungen des gewählten Bereiches gleichzeitig mitgemessen. Die Eichlösungen werden aus einer Calciumnitrat-Stammlösung bekannter, eingestellter Calciumkonzentration in reinem Isoamylalkohol durch Verdünnen mit reinem Lösungsmittel hergestellt. Das hierfür verwendete $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ wird bei 130°C getrocknet.

Das Stellen der Stammlösung erfolgt durch Titration mit einer gestellten Lösung des Dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III). Die alkoholischen Lösungen lassen sich durch Verdünnen mit Wasser oder Äthylalkohol gut gegen Murexid als Indikator titrieren.

Tabelle 3. Flammenphotometrische Bestimmung von Calcium in isoamylalkoholischer Lösung bei 616 m μ .

Nr.	Ca(NO ₃) ₂ mg/ml	Ca mg/ml	Emissionsintensität Skalenteile bei Empfindlichkeit		
			1:1	1:10	1:100
1	0,005	0,0012 ₄	2,8		
2	0,01	0,0025 ₀	5,0		
3	0,05	0,012 ₄	25,0	2,4	
4	0,1	0,025 ₀	50,0	4,8	
5	0,5	0,12 ₄		22	2,3
6	1	0,25 ₀		41	4,3
7	2,5	0,61 ₁		87	8,7
8	5	1,2 ₄			14,8
9	8	1,9 ₅			20,8
10	10	2,4 ₈			23,0
11	16	3,9 ₁			31,8
12	20	4,8 ₇			36,0

Bei den elektrischen Messungen des Photostromes kann so vorgegangen werden, daß die Intensität einer bestimmten Eichlösung immer auf die gleiche Marke der Galvanometerskala durch Regulieren mit einem Nadelventil an der Acetylenzufuhr der Flamme eingestellt wird, so daß mit eigens hierfür geteilter Skala die Calciummengen in mg/ml oder in % Ca(NO₃)₂ eines bestimmten Produktes bei Serienmessungen (gleiche Einwaage und gleiches Lösungsvolumen) abgelesen werden können. Die Methode selbst wurde an reinen Eichlösungen von Ca(NO₃)₂ und durch Zugabe von bekannten Mengen zu verschiedenen Stoffgemischen geprüft. So wurde zum Beispiel eine Zugabe von 0,022 mg Ca in 50 ml zu einer Probe mit 0,50% Ca(NO₃)₂ mit 0,022 $\pm$ 0,001 mg wiedergefunden. Parallelbestimmungen aus verschiedenen Einwaagen ergaben z. B. in Kunstdüngern die Werte:

Probe 1	0,30%; 0,30%	Ca(NO ₃) ₂	Mittelwert	0,30%
2	0,59%; 0,62%	„	„	0,61%
3	0,74%; 0,74%	„	„	0,74%
4	0,94%; 0,94%	„	„	0,94%
5	1,20%; 1,17%	„	„	1,19%

oder z. B. für kleinste Gehalte:

0,08%; 0,06%; 0,09%; 0,07%; 0,09% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — Mittelwert 0,08% — aus der gleichen Substanz bei fünf Einwaagen mit befriedigender Übereinstimmung.

Aus der folgenden Zusammenstellung (s. Tabelle 4) über die Löslichkeitsverhältnisse von Alkali- und Erdalkalisalzen in den niederen aliphatischen Alkoholen ersieht man, daß die Methode durch anwesende Na- und K-Gehalte nicht gestört werden kann, da diese Salze als Nitrate und Chloride nicht in Lösung gelangen. Da Lithiumnitrat in Alkoholen jedoch löslich ist, könnte die eben entwickelte Methode auch mit den flammenphotometrischen Geräten, die einen inneren Li-Standard zur Kompensationsmessung der Intensitäten von Ca und Li verwenden, zum Ziele führen.

Tabelle 4. Tabellarische Übersicht über die Löslichkeitsverhältnisse der Nitrate, Chloride und Sulfate des Ca, Mg, Li, Na und K in aliphatischen Alkoholen, vor allem Isoamylalkohol, bei etwa 25° C.

Löslichkeit von	in Methylalkohol mg/ml		in Isoamylalkohol mg/ml
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	~ 60	fallend bis	~ 47
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	~ 15	„ „	~ 2
LiNO_3	—	fallend	~ 10
NaNO_3	~ 0,03	fallend bis	< 0,03
KNO_3	~ 0,03	„ „	< 0,03
CaCl_2	~ 25	„ „	~ 20
MgCl_2	~ 5	fallend	—
LiCl		„	~ 10
NaCl	~ 1,4	fallend bis	~ 0,01
KCl		fallend	~ 0,03

CaSO_4 , CaCO_3 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , K_2SO_4 , K_2CO_3 sind in Isoamylalkohol praktisch unlöslich.

Quantitative Magnesiumbestimmung als $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ bzw. als MgSO_4 in isoamylalkoholischer Lösung.

Reine isoamylalkoholische Lösungen von wasserfreiem Magnesiumnitrat können unter den gleichen Bedingungen wie für das Calciumnitrat zur flammenphotometrischen Bestimmung herangezogen werden. Allerdings sind bei den verwendeten Metallinterferenzfiltern mit den in Frage kommenden Wellenlängen von 384, 386 und 419 μ die Intensitäten der emittierten Linien nicht so groß wie bei den geeigneten Ca-Linien. Die annähernd dreifache Intensitätssteigerung von wäßrigen zu isoamylalkoholischen $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen ist hingegen fast ebenso groß wie beim $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Da benachbarte Calciumlinien die Magnesiumbestimmungen in Anwesenheit von Calcium bei Verwendung von Interferenzfiltern stören, mußte zu einer chemischen Vorbehandlung übergegangen werden. Magnesiumsulfat löst sich in Isoamylalkohol nur sehr schlecht, Calciumsulfat gar nicht. In einem Gemisch von 80 Volumprozenten Isoamylalkohol und 20 Volumprozenten Schwefelsäure (1 : 1) ist Magnesiumsulfat gut löslich, Calciumsulfat bleibt darin praktisch unlöslich. Aus einem Salzgemisch von CaSO_4 und MgSO_4 kann MgSO_4 mit diesem Lösungsgemisch zur flammenphotometrischen Bestimmung des Magnesiums

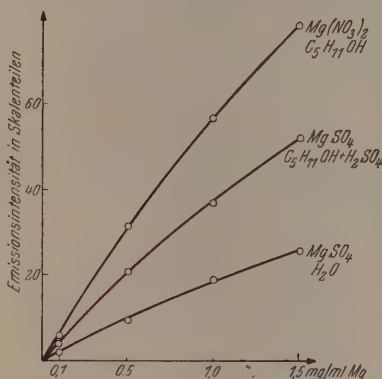


Abb. 8. Flammenphotometrische Bestimmung von Magnesium als $\text{Mg(NO}_3)_2$ bzw. MgSO_4 in isoamylalkoholischer Lösung mit und ohne Schwefelsäurezusatz und in Wasser bei 419 m μ .

gebracht werden, wobei statt einer Filtration von Calciumsulfat auch einfaches Zentrifugieren und Dekantieren genügt. So ist es möglich, kleine Magnesiumgehalte von viel Calcium abzutrennen und in kurzer Zeit im Flammenphotometer quantitativ zu erfassen, obwohl im Lösungsgemisch der Intensitätseffekt des reinen Isoamylalkohols nicht mehr voll erreicht werden kann.

Alle in Magnesiumsulfat überführbaren Magnesiumverbindungen lassen sich durch Behandlung mit Schwefelsäure, bei Silikaten von Schwefelsäure und Flußsäure, und nachfolgendes Abrauchen und

Rösten als Sulfat zur Trockne bringen und hieraus mit dem obigen Gemisch von Isoamylalkohol-Schwefelsäure (80 : 20) aufnehmen.

Aus der folgenden Tabelle 5 und Abb. 8 geht hervor, daß Konzentrationen von 0,1 bis 1,5 mg Magnesium/ml mit dem Langeschen Flammenphotometer erfaßt werden können. Die Abhängigkeit der Intensität der Magnesiumlinien von der Konzentration ist bis 1,0 mg nahezu linear. Da 10 ml Lösungsvolumen für die Messung zur Verfügung stehen müssen, können Proben mit insgesamt 1 bis 15 mg Magnesium, also bei 1 g Einwaage mit 0,1 bis 1,5% Mg noch analysiert werden. Für kleinere Magnesiumgehalte, z. B. bei Metallen, sind größere Einwaagen notwendig. Die Messungen müssen allerdings mit höchster Galvanometerempfindlichkeit ($2 \cdot 10^{-9}$ Amp./Skalenteilstrich) ausgeführt werden, besser noch mit Photometerverstärkung 1 : 10.

Die Überprüfung dieser Methode erfolgte wie bei Calcium. Die Einstellung der Testlösungen wurde mit Dinatriumsalzlösungen der Äthylendiamintetraessigsäure und mit Eriochromschwarz als Indikator durchgeführt.

Tabelle 5. Flammenphotometrische Bestimmung von Magnesium als $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ bzw. MgSO_4 in isoamylalkoholischer Lösung mit und ohne Schwefelsäurezusatz bei 419 m μ .

Mg mg/ml	Salz	Lösungsmittel	Emissionsintensität Skalenteile bei voller Empfindlichkeit (1 : 1)
0,1	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	5
0,5	"	"	31
1,0	"	"	57
1,5	"	"	79
0,1	MgSO_4	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (80 : 20)	4
0,5	"	"	23,5
1,0	"	"	37,0
1,5	"	"	52,0
0,1	"	H_2O	2,0
0,5	"	"	10,0
1,0	"	"	18,5
1,5	"	"	26,0

So ergeben z. B.: 0,25 mg Magnesium/ml neben 0,50 mg Calcium/ml als Nitrate in reinem Isoamylalkohol gelöst und nach Fällung und Zentrifugieren mit H_2SO_4 (1 : 1) auf eine Lösung von 80% Alkohol + 20% H_2SO_4 gebracht die gleiche Flammenintensität von rund 25 Skalenteilen wie eine aus MgSO_4 hergestellte Lösung. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ auf gleiche Weise allein behandelt zeigte einen geringen Blindwert von ein bis zwei Skalenteilen, um die korrigiert werden kann.

Nach einjähriger Anwendung kann vor allem bezüglich Calcium gesagt werden, daß die dargelegten Analysenmethoden sich sehr gut für Serienanalysen bewährt haben. Bei kleinen Ca- oder Mg-Gehalten oder bei kleinen Probemengen zeigen sich die Vorteile besonders. Es kann angenommen werden, daß sich für weitere ähnliche Analysenprobleme die flammenphotometrische Endauswertung isoamylalkoholischer Lösungen gut einführen und allenfalls durch weitere Untersuchungen für Magnesium noch verbessern lassen wird.

Zusammenfassung.

Wenn man die Genauigkeit und Empfindlichkeit der flammenphotometrischen Bestimmung von Calcium und Magnesium bei der Verwendung einfacher Flammenphotometer besonders steigern will, so eignen sich hierzu die alkoholischen Lösungen von einigen bestimmten Salzen dieser Metalle. So tritt mit steigenden Verbrennungswärmen der homologen Alkohole: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amylalkohol usw.

eine Steigerung der Linienemission ein. Für Calcium und Magnesium ergibt sich in amylalkoholischer Lösung gegenüber Wasser eine Erhöhung des Photostromes des Selenmeßinstrumentes um das Dreifache. Da $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und CaCl_2 , sowie $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 und MgSO_4 bis zu großen Konzentrationen in Amylalkohol löslich sind, eignen sich diese Salze für die flammenphotometrische Bestimmung von Calcium bzw. Magnesium. Zu den Messungen wird ein Flammenphotometer von Dr. Lange, Berlin, verwendet, das für das Versprühen brennbarer Probenflüssigkeiten umgebaut wurde. Bisher wurde diese Methode zur Bestimmung kleinster Mengen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in technischen Produkten mit großem Erfolg verwendet. Die Reproduzierbarkeit liegt bis 1.00% bei $\pm 0.02\%$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Für Magnesium liegen die Verhältnisse etwas ungünstiger.

Summary.

If it is desired to increase considerably the accuracy and sensitivity of the flame photometric determination of calcium and magnesium when a simple flame photometer is used, it is well to use alcohol solutions of several particular salts of these metals. Thus, with increasing heats of combustion of the homologous alcohols: methyl-, ethyl-, propyl-, butyl-, amyl alcohol, etc., there is an increase of the line emission. For calcium and magnesium, there is a threefold increase of the photocurrent of the selenium instrument when amyl alcohol is used as solvent rather than water. Since calcium nitrate and chloride and likewise magnesium nitrate, chloride, and sulfate are soluble to high concentrations in amyl alcohol, these salts are suitable for the flame photometric determination of these metals. A flame photometer by Dr. Lange of Berlin was employed for the measurements; it was remodeled for the spraying of combustible liquid samples. Up to the present, this method has been employed with great success for determining extremely small amounts of calcium nitrate in technical products. The reproducibility is up to 1% at $\pm 0.02\%$ calcium nitrate. The results are not so favorable in the case of magnesium.

Résumé.

Si l'on desire augmenter beaucoup la sensibilité et la précision de la détermination par photométrie de flamme du calcium et du magnésium à l'aide d'un photomètre à flamme simple, il est commode d'employer des solutions alcooliques de certains sels de ces métaux. Ainsi l'augmentation des chaleurs de combustion des alcools homologues: méthylique, éthylique, propylique, butylique, amylique etc. entraîne une augmentation dans l'émission spectrale. Pour le calcium et le magnésium le courant photoélectrique d'une cellule au sélénium est triplé quand on emploie comme solvant l'alcool amylique à la place de l'eau. Puisque le nitrate de calcium, le chlorure de magnésium ainsi que le sulfate et le nitrate de ce métal, sont très solubles dans l'alcool amylique, ces sels conviennent pour déterminer ces métaux par photométrie de flamme. On a employé pour ces mesures un photomètre de flamme du Dr. Lange de Berlin. Il était modifié pour permettre la pulvérisation de liquides combustibles. Jusqu'à présent cette méthode a été employée avec succès pour la détermination de très petites quantités de nitrate de calcium dans des produits techniques. Jusqu'à 1% la reproductibilité est $\pm 0.02\%$. Les résultats ne sont pas aussi favorables dans le cas du magnésium.

Diskussion.

H. *Smit* (Utrecht): Sie vermuten, daß die Steigerung der Lichtemission mit Alkohol als Lösungsmittel infolge Steigerung der Flammentemperatur entsteht. Ist diese Temperaturänderung experimentell festgestellt worden? Man bedenke, daß die Temperatur einer üblichen Alkoholflamme nicht höher ist als die einer Azetylenflamme. Ich möchte bemerken, daß in der Arbeit von *Smit-Alkemade-Verschure* [Biochimica et Biophysica Acta 6, 508 (1951)] und in der Dissertation von *Alkemade*, Utrecht 1954, ebenfalls die Steigerung der Lichtemission bei Zusatz von Alkoholen gemessen wurde. In diesem Falle wurde festgestellt, daß die Zufuhr von Salz in die Flamme mit Alkohol größer war als mit Wasser. Der Alkoholeffekt war also — wenigstens zum Teil — ein Zerstäubereffekt.

H. *Fink*: In der Praxis muß man die Flamme des Photometers klein halten, weil durch alkoholische Lösungen die Flamme größer wird. Es ist aber nicht so, daß sie zu leuchten beginnt. Die Flammentemperatur selbst konnte nicht gemessen werden. Es ist versucht worden, durch Zusatz von organischen Stoffen, die selbst nicht leuchten, die Temperatur weiter zu steigern. Daß die Flammentemperatur entscheidend für die Analyse ist, haben wir an der Genauigkeit der Messungen bewiesen. Wenn man mit den üblichen Flammenphotometern wäßrige Lösungen bestimmt, so sinkt der photometrierte Wert dauernd, je kälter die eingespritzte wäßrige Lösung wird. Wenn man eine alkoholische Lösung nimmt, steigt der Wert zunächst an und bleibt dann konstant, verhält sich also nicht so wie bei der wäßrigen Lösung, wo immer wieder gekühlt wird.

H. *Fischer* (Frankfurt/Main): Wir haben bei der flammenphotometrischen Bestimmung von Lithium dasselbe festgestellt. Wenn man eine methanolische Lithiumlösung an Stelle einer wäßrigen verwendet, ist die Empfindlichkeit etwa dreimal so groß. Das läßt den Schluß zu, daß die Flammentemperatur ausschlaggebend ist. Bei den anderen Alkalien ist es nicht so einfach; wenn man Rubidium und Cäsium nachweisen will, hat man die Möglichkeit, verschieden heiße Flammen zu nehmen, z. B. als kälteste die Wasserstoff-Luft-Flamme und als heißeste die Acetylen-Sauerstoff-Flamme. Dabei zeigt sich, daß bei den schweren Alkalien die heißen Flammen weniger empfindlich sind als die kälteren, was bedeutet, daß die Anregung der Emission durch ein Maximum geht. Auch der dritte Partner stört hier. Wenn man versucht, das Calcium in Aluminium in wäßriger Lösung zu bestimmen, stellt man fest, daß schon 1% Calcium bei Gegenwart von Aluminium nicht mehr nachweisbar ist. Das in großer Menge vorhandene Aluminium setzt die Emission so weit herab, daß man zu keinen meßbaren Werten mehr kommt. Diese Arbeiten sind niedergelegt in einer Dissertation von *Zettler* an der Universität Frankfurt/Main.

H. *Straubel* (Jena): Das Emissionsmaximum liegt keineswegs bei der äußersten Flammzusammensetzung. Da scheinen chemische Vorgänge in der Flamme eine Rolle zu spielen. Ist die beobachtete Vergrößerung des Ausschlages bei Verwendung alkoholischer an Stelle wäßriger Lösungen nicht darauf zurückzuführen, daß die Zerstäubung der alkoholischen Lösungen eine bessere ist? Wurden die je Zeiteinheit zerstäubten Mengen in beiden Fällen gemessen? Welche Mengen gelangten in die Flamme?

H. *Fink*: Diese Messung war nicht möglich, aber es zeigt sich, daß der Einfluß der Oberflächenspannung wesentlich ist. Bei großer Oberflächenspannung können sich wahrscheinlich die Aerosole ganz anders bilden. Wenn die Viskosität nicht sehr stört, so kann man durch Zusatz von organi-

schen Stoffen, die nicht rußend verbrennen, diesen Effekt noch steigern. So weit sind wir noch nicht gekommen.

H. *Eichhoff* (Mainz): Welche Druckänderung hinsichtlich Acetylen und Sauerstoff muß man bei Verwendung alkoholischer statt wäßriger Lösungen vornehmen und muß man den Zerstäuber verändern?

H. *Fink*: Es erfolgt keine Veränderung am Zerstäuber, nur das Abfließen wurde verändert, da es sich um brennbare Flüssigkeiten handelt. Es muß einerseits im Luftstrom abgesaugt werden, andererseits muß die Lösung verschlossen abgeführt werden. Der Acetylendruck beträgt 30 bis 40 mm Wassersäule; die Luft wird nicht mit 0,5, sondern mit 0,4 atü durchgepreßt.

H. *Gillieson* (Abingdon): One factor not yet mentioned in the discussion, might be of importance as a partial explanation of the increased sensitivity of Ca as Ca-nitrate in alcoholic solutions compared with aqueous solutions, and this factor is the heat of solution of the salt in the various solvents. In aqueous solution as is well known, Ca-nitrate has an appreciable heat of solution, and since the salt is brought into the flame most probably as a solvated molecule, differences in the heats of solution in water and in the alcohols may well alter the amount of work required to effect excitation. Have these heats of solutions been measured and correlated with the flame-photometric sensitivities?

H. *Fink*: Das ist von mir zunächst nicht berücksichtigt und auch nicht überprüft worden. Man müßte die Reaktionswärmen in Alkohol und Wasser noch nachprüfen. Es ist aber hier keine normale Lösung, denn Calciumnitrat bildet in alkoholischer Lösung Kristallalkoholate.

H. *Fischer*: Ändert sich die zerstäubte Menge? Kommt aus irgendeinem Grunde mehr Flüssigkeit in die Flamme, so steigt die Intensität. Wir haben dies mit Beckman- und Lange-Geräten sorgfältig geprüft und festgestellt, daß kein einfacher Zusammenhang zwischen Viskosität und zerstäubter Menge besteht. Es ist sowohl beim Beckman- wie beim Lange-Photometer die in die Flamme gelangende Flüssigkeitsmenge nicht so unterschiedlich wie die Emission. Ein einfacher Zusammenhang zwischen Viskosität, Oberflächenspannung und Empfindlichkeit besteht nicht.

H. *Fink*: Ich glaube, daß am ehesten die Oberflächenspannung hier eine Rolle spielt.

H. *Intonti* (Roma): Adoperando la spettrofotometro di Beckman ed il relativo polverizzatore, si è constatato che l'intensità delle linee del sodio (5890 Å) e del potassio (7680 Å) è maggiore in alcool etilico che in acqua. Si è anche constatato che la velocità di polverizzazione (ml per minuto) in alcool etilico è praticamente uguale a quella in acqua.

Literatur.

¹ G. W. *Curtis*, H. E. *Knäuer* und L. E. *Hunter*, Amer. Soc. Testing Materials, Symposium on Flame Photometry, Spec. Tech. Publ. No. 116, 67 (1951); zitiert nach Chem. Abstr. 47, 7363 (1953).

² B. *Lange*, Ein neues Flammenphotometer. Dechema-Monographie, Band 17. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie. 1951.

Physikalisches Institut der Universität Jena.

Ein neuer Zerstäuber für das Flammenphotometer.

Von

H. Straubel.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 25. Januar 1955.)

Einleitung.

Zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Alkalien und Erdalkalien benutzt man meist ein Flammenphotometer. Eine wäßrige Lösung der Substanz wird in einem Gefäß (Zerstäuber) mit Hilfe von Druckluft versprüht. Die Teilchen werden dann vom Luftstrom einer Bunsenflamme abgesaugt und geraten in die heiße Zone der Flamme, wo die zu untersuchenden Elemente angeregt werden. Das emittierte Licht wird durch geeignete Photometer nach Wellenlänge und Intensität gemessen und liefert so einen Rückschluß auf die in der Lösung enthaltenen Elemente und ihre Konzentration.

Die pneumatischen Zerstäuber haben den Nachteil, daß sie keine einheitliche Tröpfchengröße liefern. Die größeren Tropfen verursachen in der Flamme erhebliche Intensitätsschwankungen. Sie müssen deshalb ausgeschieden werden und das hat zur Folge, daß nur ein kleiner Bruchteil (1 bis 3%) der zerstäubten Substanz in die Flamme gelangt und damit für die Emission nutzbar wird. Werden die ausgeschiedenen Tröpfchen im Rücklauf des Zerstäubers wieder verwendet, so tritt mit der Zeit eine erhebliche Konzentrationsänderung der zu prüfenden Substanz ein.*¹⁻³

Der neue Zerstäuber.

Nach Untersuchungen des Verfassers kann man die Zerstäubung wesentlich einfacher gestalten, wobei die genannten Nachteile entfallen

* Der *Beckman*-Zerstäuber z. B. von Carl Zeiss, Oberkochen, zerstäubt 100% in die Flamme. Sein Verbrauch liegt aber auch bei 1500 bis 2000 $\mu\text{l}/\text{min}$. Ein wie großer Prozentsatz der zerstäubten Teilchen in der Flamme (Acetylen + Sauerstoff) tatsächlich ausgenutzt wird, konnte dem Verfasser auf der Tagung von den Erbauern des Gerätes nicht angegeben werden.

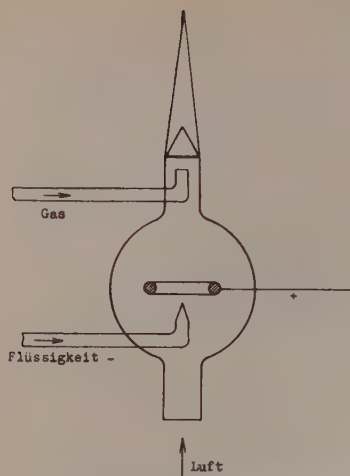


Abb. 1. Schema des elektrostatischen Zerstäubers zur Speisung einer Bunsenflamme. (Die Stromzufuhr zur Düse ist nicht eingezeichnet.)

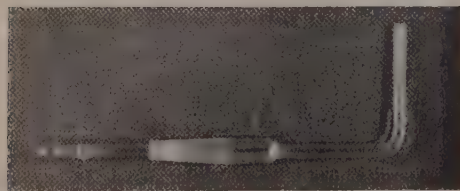
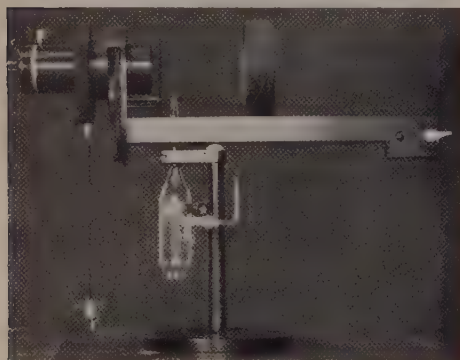


Abb. 2. Zerstäuber am Flammenphotometer montiert. Darunter die durch einen Schliff auswechselbare Düse mit Kapillare.

und außerdem noch die Druckluft erspart wird. Zu diesem Zwecke wird eine elektrostatische Zerstäubung verwendet⁴. Die Flüssigkeit befindet sich in einer Kapillare (Abb. 1), in der kurz vor der Düse ein Platindrähtchen eingeschmolzen ist, das den elektrischen Kontakt mit der Flüssigkeit herstellt. Der andere Pol (meist Erde) einer Gleichspannungsquelle von zirka 10 kV liegt an einer ringförmigen, zur Kapillare konzentrischen Elektrode. Bei Anlegen der Spannung an die Elektroden entsteht an der Kapillare ein sehr stark inhomogenes elektrisches Feld, das die Flüssigkeit aus der Kapillare herausreißt

und zerstäubt. Ordnet man die Kapillare in der Ansaugleitung eines Bunsenbrenners an, so werden die Tröpfchen von der Luft in die Flamme geführt. Abb. 2 zeigt einen so ausgeführten Zerstäuber.

Die Gegenelektrode muß nicht im Zerstäuber untergebracht werden. Es genügt, sie außen auf dem Glasrohr anzubringen, da das elektrische Feld ausreichend durchgreift und da ja nur die große Inhomogenität an der Spitze wirksam ist.

Befindet sich die Flüssigkeit z. B. ohne jeden Überdruck in der Kapillare, so kann man das Verhalten verschiedener Flüssigkeiten bei gleichen Feld-

stärken untersuchen. Es zeigt sich dabei, daß die je Zeiteinheit austretende Menge (in ml) im wesentlichen von drei Faktoren abhängt:

von der Dielektrizitätskonstante ε ,
der Oberflächenspannung σ
und dem permanenten Dipolmoment μ ,

wobei man durch Vergleich verschiedener Substanzen empirisch zu einer Formel

$$\frac{\text{Zeit}}{\text{ml}} = \frac{\varepsilon \cdot \sigma}{\mu}$$

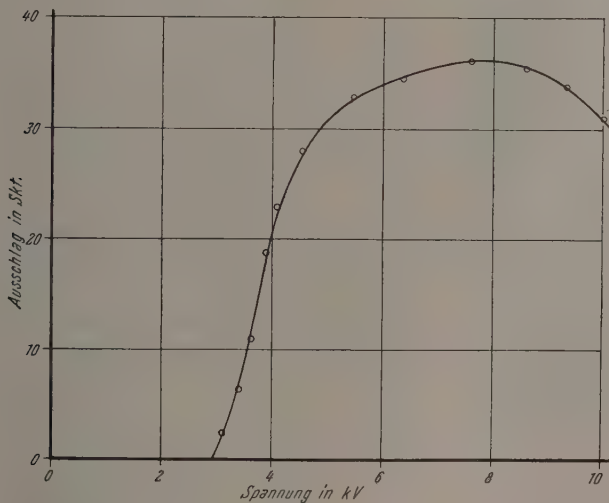


Abb. 3. Zusammenhang zwischen der am Zerstäuber liegenden Spannung und der je Zeiteinheit zerstäubten Flüssigkeitsmenge. Hier als Galvanometeraus Schlag am Photometer gemessen
--- (NaCl-Lösung, 10 mg Na/l).

gelangt. Diese Formel stimmt nicht für alle Flüssigkeiten. Eine Begründung für die Abweichung kann zur Zeit noch nicht gegeben werden. Fest steht nur, daß Flüssigkeiten *ohne* permanentes Dipolmoment *nicht* zerstäuben, bzw. nicht aus der Düse austreten.

Hat man für die zu untersuchende Substanz Lösungsmittel, die an sich schlecht oder gar nicht zerstäuben, so genügt in den meisten Fällen ein Zusatz von 10 bis 30% Isopropylalkohol, um eine recht gute Zerstäubung zu erhalten. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß nicht alle Substanzen (z. B. Eiweiß) einen Alkoholzusatz vertragen, sondern dabei ausflocken.

Die je Zeiteinheit zerstäubte Menge hängt ferner von der an der Düse herrschenden Feldstärke ab. Wie aus Abb. 3 zu ersehen ist, beginnt die Zerstäubung erst bei einer Minimalspannung, steigt dann verhältnismäßig linear an und erreicht später ein Maximum, um wieder etwas abzufallen. Dieser Abfall ist bedingt durch die Form des sich an der Düse bildenden Tropfens. Je nach seiner Gestalt (wenn die Düse nicht genug Flüssigkeit nachliefert) erfährt der Tropfen eine mehr oder weniger große Abstoßung von der Düse, woraus sich der beobachtete Verlauf



Abb. 4. Schwingungen geladener (größerer) Tröpfchen in einem Wechselfeld von 50 Hz; Belichtungszeit 0,1 sec.

erklären läßt. In diesem Maximum der Kurve spielen Spannungsschwankungen von ± 200 V keine große Rolle, die zerstäubte Menge (am Ausschlag des Photometer-Galvanometers gemessen) bleibt also nahezu gleich.

In der oben angeführten Formel ist außer der einflußreichsten Größe, dem Dipolmoment μ , noch die Oberflächenspannung σ enthalten. Sie bestimmt bei sonst gleichen Bedingungen die Tropfengröße. Flüssigkeiten, die nicht fein genug zerstäuben, stören die gleichmäßige Intensität der Brennerflamme, so daß das Anzeigeelement nicht ruhig steht. Bei der heute möglichen und notwendigen Genauigkeit der Flammenanalyse ist aber eine ruhige Anzeige unbedingt erforderlich. Für die pneumatischen Zerstäuber wird daher die Galvanometerruhe künstlich durch Parallelschalten eines Kondensators von mehreren μ F hergestellt, der so eine gewisse Mittelwertbildung herbeiführt.

Bei der elektrostatischen Zerstäubung kann eine Verkleinerung der ursprünglich erzeugten Tröpfchen auf einfache Weise erreicht werden.

Da im Brenner in der Zeiteinheit sehr große Luftmengen gegenüber den in der gleichen Zeit zerstäubten Flüssigkeitsmengen durchgesetzt werden, wird der Wasserdampfgehalt der angesaugten Luft nur wenig beeinflusst. War die Luft vorher untersättigt, so kann man die Tröpfchen noch nachträglich verdunsten lassen, wenn man dafür sorgt, daß sie sich lange genug im Luftstrom aufhalten. Zu diesem Zwecke muß nur ihr Weg im Luftstrom entsprechend verlängert werden. Da alle Tröpfchen gegen ihre Umgebung (Erde) elektrisch geladen sind, läßt man sie auf dem Weg zur Flamme im Zerstäubergefäß ein elektrisches Wechselfeld durchlaufen. Sie werden dann — je nach Ladung und Masse — in diesem Feld geschüttelt und legen so einen längeren Weg zurück, auf dem sie mehr Zeit zur Verdunstung haben. Abb. 4 zeigt die Schwingungen

größerer Teilchen in einem Feld von 500 V/cm bei 50 Hz, Belichtungszeit 0,1 sec. Durch Anwendung höherer Frequenzen und größerer Feldstärken kann der Weg erheblich verlängert werden. Abb. 5 zeigt ein Zerstäuber-gefäß mit zwei Platten, an die die Wechselfspannung gelegt wird. Damit die Tröpfchen nicht gegen die Platten prallen können, wird die Wicklungsmitte des die Platten speisenden Transformators an das Düsenpotential gelegt.

Eine weitere Wegverlängerung ergibt sich beim Durchlaufen eines entsprechenden *Drehfeldes*. Die Teilchen laufen dann in einer Spirale zum Brenner, wobei zu große Teilchen gleichzeitig auszentrifugiert werden.

Die bei den pneumatischen Zerstäubern auftretenden Verluste an zerstäubten Teilchen bestehen hauptsächlich im Ausfall als Wandkondensat sowohl im Zerstäuber selbst als auch auf dem relativ langen Weg zur Flamme, der hier wegen der Abscheidung zu großer Tropfen notwendig ist. Dieser Weg ist beim elektrostatischen Zerstäuber nicht nötig. Der Ausfall als Wandkondensat ist verschwindend gering. Er tritt nur unmittelbar nach dem Einschalten ein. Sowie sich aber einige Tröpfchen an die Glaswand gesetzt und ihre Ladung abgegeben haben, werden die weiteren Tröpfchen reflektiert. Auch nach stundenlangem Betrieb mit relativ konz. Natriumchloridlösung war als Wandkondensat nur ein hauchdünner Überzug an der Glaswand sichtbar. Da dieses Wandkondensat bei weiterlaufender Zerstäubung nicht in die Flamme transportiert wird, tritt keine Fälschung der Anzeige ein. Wenn beim Wechsel der zu untersuchenden Substanzen (nur Wechsel der Kapillare nötig!) Bedenken wegen einer Vermischung bestehen, kann das Wand-

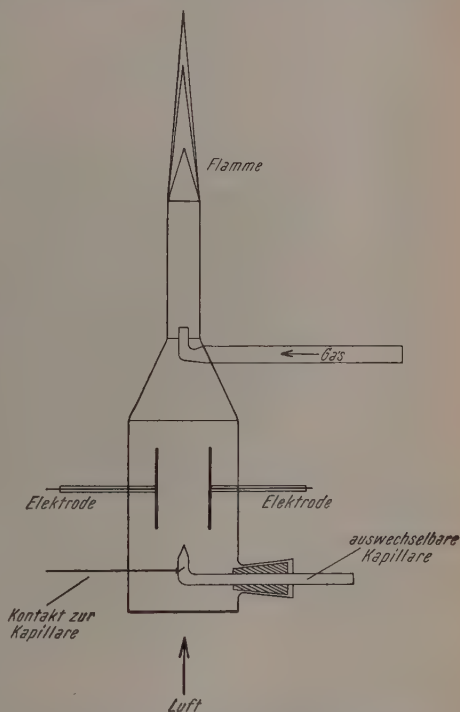


Abb. 5. Schema des Zerstäubers mit Kondensatorplatten zur Verlängerung des Tröpfchenweges.

kondensat auch *während des Betriebes* mit dest. Wasser laufend nach unten abgespült werden.

Der Vorzug des neuen Zerstäubers besteht darin, daß — im Gegensatz zum pneumatischen Zerstäuber — noch *kleinste Flüssigkeitsmengen* zerstäubt werden können und praktisch verlustlos in die Flamme gelangen. Die üblichen pneumatischen Zerstäuber brauchen etwa 1500 $\mu\text{l}/\text{min}$, wobei diese Flüssigkeitsmenge nicht etwa durch die Konzentration der zu untersuchenden Substanz oder die Unempfindlichkeit des Photometers bestimmt wird^{5,6}. Dieser große Verbrauch ist vielmehr im wesentlichen gegeben

1. durch die Unmöglichkeit, beliebig kleine Düsen herzustellen, die außerdem Reibung, Druckverluste und Verstopfungsgefahr mit sich bringen würden;

2. durch die Notwendigkeit, die sehr hohen Verluste durch Wandkondensate zu decken.

Im Gegensatz dazu kann der elektrostatische Zerstäuber mit Düsen von 0,2 bis 0,3 mm $\varnothing$ arbeiten. Die austretende Menge läßt sich *unabhängig vom Gasdruck rein elektrisch* regeln. Bei den üblichen Konzentrationen von z. B. 10 mg Na/l genügt eine Menge von 7 bis 8 $\mu\text{l}/\text{min}$ für eine Anzeige, wie sie sonst mit pneumatischen Zerstäubern erreicht wird. Mit höheren Konzentrationen kann ohne weiteres bis auf 2 $\mu\text{l}/\text{min}$ heruntergegangen werden. Ein Flüssigkeitsvorrat ist nicht nötig, denn die einmal gefüllte Kapillare läßt sich bis auf zirka 0,5 μl leerfahren. Auch bei relativ hohen Konzentrationen ist die Gefahr einer Verstopfung der Düse sehr gering, weil die durchgesetzten Mengen entsprechend klein sind.

Zusammenfassung.

Die bisher für das Flammenphotometer verwendeten pneumatischen Zerstäuber haben einen sehr geringen Wirkungsgrad. Dieser und andere Gründe bedingen einen sehr großen Verbrauch an der zu untersuchenden Substanz. Der neue Zerstäuber auf elektrostatischer Grundlage benötigt keine Druckluft. Sein Wirkungsgrad ist nahezu 100%, weil die zerstäubten Teilchen durch entsprechende elektrostatische Felder in die Flamme geführt werden können.

Summary.

The effectiveness of the pneumatic atomizers hitherto used with the flame photometer is very low. This and other reasons necessitate a very large consumption of the material being examined. The new atomizer, which operates on a electrostatic principle, requires no compressed air. It is almost 100% effective because the dispersed particles can be guided into the flame by appropriate electrostatic fields.

Résumé.

Les pulvérisateurs pneumatiques employés jusqu'à présent en spectrométrie de flamme ont un rendement très faible. Il en résulte une très grosse consommation de substance analysée. Le nouveau pulvérisateur basé sur des actions électrostatiques fonctionne sans air comprimé. Son rendement est voisin de 100%, parce que toutes les particules pulvérisées sont entraînées directement dans la flamme par un champ électrique.

Diskussion.

H. Fischer (Frankfurt/Main): Sie bringen nicht alle Tropfen in die Flamme? Sie sagten, die größten fallen aus.

H. Straubel: Ja, aber ihr Anteil ist sehr gering. Rein wäßrige Lösungen zerstäuben sehr schlecht. Verwendet man aber z. B. Isopropylalkohol, der sich ja auch bei anderen normalen Zerstäubern günstig auswirkt, so gelangen zirka 95 bis 98% der zerstäubten Menge in die Flamme.

H. van Kolmeschate (Delft): Ist über das Verhältnis der Tropfengröße bei normaler Zerstäubung unter Druck und bei elektrischer Zerstäubung etwas bekannt?

H. Straubel: Nein, das haben wir noch nicht gemessen. Nach einem amerikanischen Vorschlag wollen wir mit Multipliern so messen, daß man die Tröpfchen an einem Spalt vorbeistreichen läßt und aus der Bedeckung des Spaltes auf die Tropfengröße schließt.

H. Fischer: Der Beckman-Zerstäuber bringt aber 100% der Substanz in die Flamme.

H. Straubel: Ja, aber die großen Tröpfchen ergeben die Schwankungen.

H. Fischer: Wir haben die Reproduzierbarkeit untersucht und dabei sicher $\pm 1\%$ erreicht.

H. Intonti (Rom): Wir haben mit dem Beckman-Zerstäuber zur Bestimmung von Na und Ca in Aschenproben, Al und ähnlichem gearbeitet und dabei festgestellt, daß die Lösung vollkommen zerstäubt wird. Es besteht auch kein Zusammenhang zwischen Zerstäubungszeit und Lösungsmittel. Wir haben mit Äthylalkohol gearbeitet; nur wenn man mit 50%igem Alkohol arbeitet, wird weniger zerstäubt. Außer gelegentlichen Verstopfungen der Düse hatten wir keine Schwierigkeiten.

Literatur.

¹ Das Flammenphotometer, Druckschrift von VEB Carl Zeiss, Jena, mit Gebrauchsanweisung und vielen Literaturstellen.

² Flammenphotometer, Druckschrift der Firma Dr. B. Lange, Berlin; Gebrauchsanweisung mit Literatur über die Anwendungen.

³ *R. Herrmann* und *H. Schellhorn*, Z. angew. Physik **4**, 208 (1952).

⁴ *H. Straubel*, Naturwiss. **40**, 337 (1953); Z. angew. Physik **6**, 264 (1954); Physik Verh. **5**, 183 (1954).

⁵ *M. Pinta*, J. rech. C. N. R. S. Nr. 20, 210 (1952).

⁶ *C. T. J. Alkemade*, Dissertation, Rijks-Universiteit; Utrecht 1954, dort auch viele Literaturangaben.

Aus den Instituten für biochemische Technologie und Lebensmittelchemie
sowie Mikrochemie und Geochemie der Technischen Hochschule Graz.

Die Bedeutung der Mikrochemie für die Spektralanalyse.

Von

G. Gorbach.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 11. September 1954.)

Seit vielen Jahren haben wir uns in Fortsetzung der in Graz von *Emich* und *Pregl* begründeten quantitativen Mikrochemie mit der Entwicklung von Mikrogeräten beschäftigt, die das Arbeiten mit kleinen und kleinsten Substanzmengen erleichtern und in manchen Fällen ermöglichen sollen. Frühzeitig erkannten wir den Wert der von uns geschaffenen Geräte für die Spektralanalyse und sie wurden auch bald für diesen Zweck eingesetzt. Sowohl die Absorptions- wie Emissionsanalyse kann daraus Nutzen ziehen. Für die Absorptionsanalyse müssen, soll sie einwandfreie Ergebnisse liefern, möglichst reine Substanzen vorliegen oder mindestens vorgereinigte Substanzen, wobei der Reinigungseffekt spektralanalytisch überprüft werden kann. So konnte ich vor langer Zeit zusammen mit meinem Mitarbeiter *Lerch*¹ zeigen, daß hochgereinigte Saccharasepräparate je nach der Herstellungsart das Absorptionsspektrum des Tryptophans bzw. Hefegummis aufweisen und daß die Entfernung dieser beiden Substanzen im Sinne der *Willstätterschen* Trägertheorie zu einer proportionalen Wirkungseinbuße führt. Frühzeitig verwendeten wir bei der Reinigung, Isolierung, Fällung, Filtration und Umkristallisation Einrichtungen, die mit wenigen Milligramm diese Reinigungsarbeit ermöglichen. Die Geräte wurden im Laufe der Zeit verbessert und auch neue geschaffen. Sie sind alle standardisiert und für mehrere Zwecke verwendbar. Ich möchte im Verlaufe dieses Vortrages nur auf einige in der Spektralanalyse auftretende Aufgaben hinweisen, die nur mikrochemisch oder zumindest mikrochemisch leichter lösbar sind.

So tritt in der Absorptionsanalyse immer wieder das Problem auf. Lösungen irgendeiner meist organischen Substanz mit genau bekannter Konzentration herzustellen. Hat man genügend Substanz, bietet dies

keine Schwierigkeit. Die Substanz wird in einem Meßkolben aufgelöst und die Lösung unter Einhaltung der am Kolben angebrachten Eichtemperatur zur Marke aufgefüllt. Die Größe des Kolbens ist dabei nicht unwesentlich. Der Fehler, der durch die am Halse angebrachte Marke entsteht, ist um so größer, je kleiner der Kolben ist; bei einem Literkolben oder auch noch Halbliterkolben ist dieser Fehler vernachlässigbar klein, bei den üblichen Mikrokolben mit 10 ml Inhalt und darunter wird er schon unerträglich groß, vor allem deshalb, weil man aus leicht verständlichen Gründen

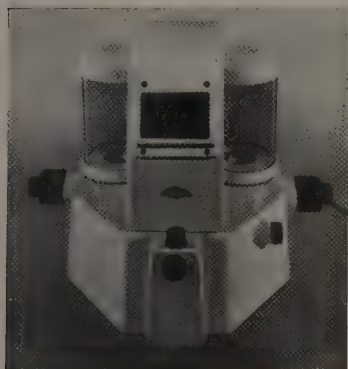


Abb. 1. Mikrotorsionswaage T 11
(Fa. Sartorius, Göttingen).

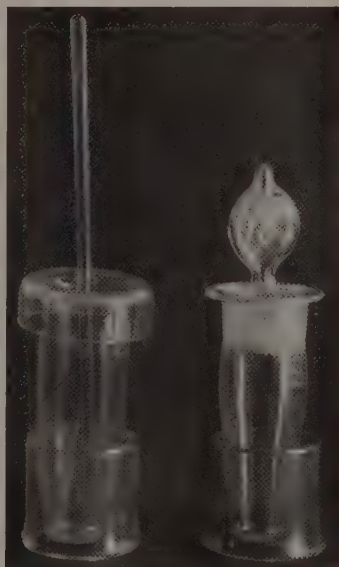


Abb. 2. Verschiedene Ausführungen des Spitzbechers mit Haltering.

den Hals des Kolbens nicht mehr dem Kolbeninhalt entsprechend eng wählen kann; auch wird die Einstellung der Marke immer schwieriger. Hat man wenig Substanz — das ist ja meist der Fall, wenn man nach langer Reinigungsoperation schließlich die reine Substanz erhalten hat —, so muß diese möglichst konzentriert in genau bekanntem, kleinem Volumen aufgelöst werden. Ist das Absorptionsvermögen der Substanz groß, wird man auch mit verdünnten Lösungen und längeren Schichtdicken das Auslangen finden. Jedem Erfahrenen aber ist bekannt, wie schwierig die Durchleuchtung langer Küvetten oder Balyrohre ist. Die Aufgabe, solche Lösungen herzustellen, ist nun leicht mit Hilfe einer Nullpunktspipette der Fa. Haack zu lösen. Die Substanz wird in dem von uns als Einwägebehelf geschaffenen Aluminiumlöffelchen mit der von mir angegebenen Mikro-Torsionswaage² (Abb. 1) abgewogen, in die von uns als Universalgefäß verwendeten Spitzbecher (Abb. 2) geschüttet und das Löffelchen

zurückgewogen. Die Größe der Kelle unseres Löffelchens ist gleichzeitig auch ein Maß für die Größe der Einwaage. Hat man viele Messungen durchzuführen, so verwendet man Löffelchen, die der gewünschten, immer wiederkehrenden Einwaage angepaßt sind. Im Spitzröhrchen wird die Substanz in einem aliquoten Anteil des Lösungsmittels aufgelöst. Bei schwer löslichen Substanzen kann man dies unter dem Mikrohaubenrückflußkühler

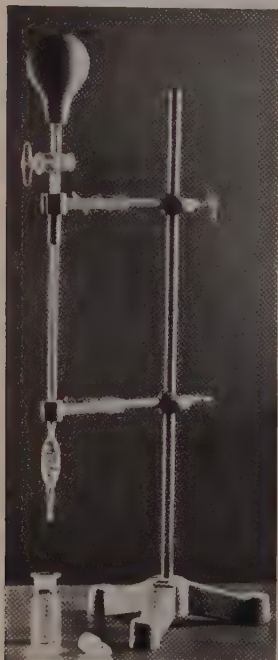


Abb. 3. Nullpunktspipette mit Zweiweghahn und Evakuierbirne.

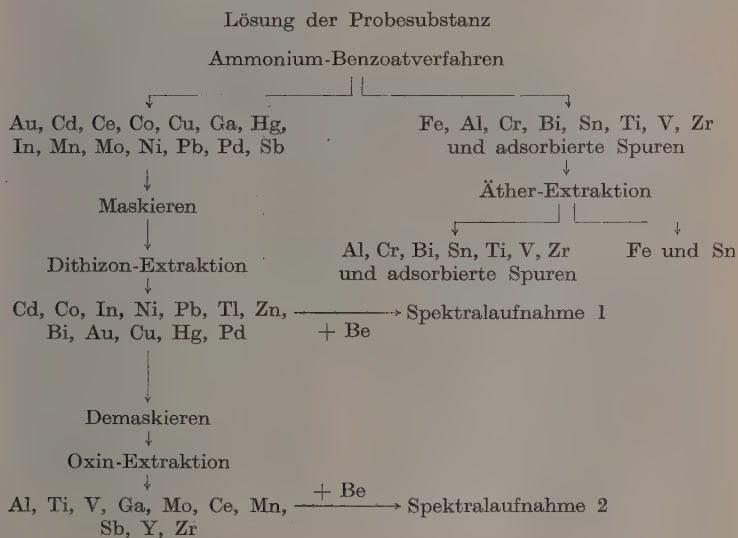
besorgen. Die Lösung wird nun mittels eines an die Nullpunktspipette angeschlossenen Zweiweghahnes und einer Evakuierbirne aus Gummi (Abb. 3) in die Pipette aufgesaugt. Dann saugt man reines Lösungsmittel so lange nach, bis die Marke der Pipette genau erreicht ist. Die Lösung wird in ein zweites Spitzröhrchen, bei leicht flüchtigen Lösungsmitteln in ein mit Stopfen verschließbares Spitzröhrchen, abgedrückt und hier durch Rühren oder Schütteln gemischt. Da die Marke der Nullpunktspipette sich an einer Kapillarverengung befindet, sind solche Volumenmessungen außerordentlich exakt. Die Pipette muß selbstverständlich auf das Lösungsmittel, auf das „Ausblasen“ und auch auf die Arbeitstemperatur geeicht sein.

Nicht minder wertvoll sind mikrochemische Einrichtungen in der Emissionsspektralanalyse. Bei Verwendung organischer Reagenzien, die mit Metallen Innerkomplexverbindungen geben, konnte ich mit meinem Mitarbeiter *F. Pohl*³ zeigen, daß solche Einrichtungen eine außerordentliche Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit von Metallspuren und ihre selektive Trennung ermöglichen. Der Vorteil dieser Arbeitsweise liegt in der Möglichkeit der Anreicherung von Metallspuren durch sog. „Spurenfänger“ und durch Ausschütteln aus wäßrigen Lösungen mit organischen Komplexbildnern. Gegenüber den üblichen Fällungsverfahren erzielt man auf diese Weise weitere für die Spektralanalyse besonders wesentliche Vorteile; organische Lösungsmittel können durch Destillation und Redestillation viel leichter als die üblichen Fällungsmittel von Spurenelementen befreit werden. Das gleiche gilt für die organischen Komplexbildner. Fehler, die durch die Löslichkeit der Niederschläge, durch unvollständiges Auswaschen, durch Okklusion und Adsorption

entstehen, fallen bei der Extraktion weg. Außerdem übertrifft die Ausschüttelungsempfindlichkeit die Fällungsempfindlichkeit um mehrere Zehnerpotenzen, wodurch eine weitere Steigerung der Nachweisempfindlichkeit, bzw. eine Herabsetzung der „Erfassungsgrenze“ gegeben ist.

Unter spektralanalytischer Prüfung gelang es schließlich, einen eigenen Arbeitsgang zur Anreicherung, zum Nachweis und zur quantitativen Trennung der einzelnen Elemente auszuarbeiten, wobei das besonders bei Spektralapparaten mit kleiner Dispersion durch seinen Linienreichtum störende Eisen durch das von uns modifizierte Ammoniumbenzoatverfahren zu Beginn des Trennungsganges weitgehend eliminiert wird³.

Schema des Anreicherungsanges.



Die einzelnen Fraktionen werden nach Abdestillieren der Lösungsmittel und Zerstören der organischen Substanz mit Perchlorsäure in Quarzschalen auf ein Volumen von 0,2 ml gebracht. Zur Veraschung der Substanz verwenden wir Aluminiumblöcke, die auf das Universalstativ aufgesetzt werden können. Diese Blöcke besitzen passende Bohrungen für die Quarztiegel (Abb. 4). Die mit Perchlorsäure mineralisierte Lösung wird für quantitative Bestimmungen mit der von uns als Bezugselement verwendeten Beryllium-Standardlösung versetzt. Das Beryllium besitzt im ultravioletten Bereich empfindliche Linien (Be I 2348,6; Be II 2494,4; Be 2650,9; Be II 3130,4; Be I 3321,1), die unter

den von uns gewählten Aufnahmebedingungen gut auswertbare Schwärzungen zwischen $S = 0,3$ und $S = 1,0$ ergeben. Störende Koinzidenzen mit gesuchten Elementen treten kaum auf, da deren Konzentration wesentlich unter jener des Berylliums liegt. Zur Herstellung der Bezugslösung wird 1 g Beryllium (Berylliumchlorid) in 1 l bidestilliertem Wasser unter Zugabe einer 10%igen Lösung von Kaliumionen als spektrographischer Puffer hinzugefügt und schwach mit Salzsäure angesäuert. Von dieser Lösung wird mittels unserer Mikromembranburette (Abb. 5), die eine Genauigkeit von einigen Zehntel-Mikroliter besitzt, jeweils ein Zehntel, das sind zu 0,2 bzw. 0,4 ml der sauren Lösung $20\ \mu\text{l}$ bzw. $40\ \mu\text{l}$ hinzugefügt. Schon aus diesen Angaben ist erkenntlich, wie wesentlich exakte Meßgeräte für kleinste



Abb. 4. Rechts: Universalstativ mit aufgesetztem Alu-Block für Quarzschalen; links: aufsetzbarer Block für Spektralkohlen.



Abb. 5. Mikromembranburette nach Gorbach.

Flüssigkeitsmengen in der quantitativen Emissionsspektralanalyse sind.

Die mineralisierte Probelösung muß exakt auf das kleine Volumen von 0,2 bzw. 0,4 ml gebracht werden. Dies geschieht in ähnlicher Weise, wie ich es bereits oben für die Absorptionsspektralanalyse für 5 ml bis 0,5 ml beschrieben habe. Nur wird hier an Stelle des Zweiweghahnes mit Evakuierbirne eine vereinfachte Membranpumpe, wie sie für unser Kapillarkolorimeter erforderlich war, benützt (Abb. 6). Der mineralisierte Trockenrückstand nach dem Abrauchen der Perchlorsäure wird mit einem Tropfen verd. Salzsäure aufgelöst und in die Nullpunktspipette mit 0,2 bzw. 0,4 ml Inhalt aufgesaugt. Danach spült man den Quarztiegel mit salzsäurehaltigem, bidestilliertem Wasser so lange, bis die Pipette exakt zur Marke aufgefüllt ist. Diese Lösung wird dann in ein Spitzröhrchen mit Schliffstopfen ausgeblasen; man mischt und gibt $20\ \mu\text{l}$ davon auf die vorgefunkte Kohleelektrode. Hierzu läßt sich wiederum

unsere Membranmikrobürette verwenden. In letzter Zeit haben wir hierfür bereits auf die gewünschte Menge geeichte Mikrowägepipetten entwickelt, die gefüllt und nach dem Ausblasen gewogen werden (Abb. 7). Zu unserem Erstaunen war der Benetzungsfehler so klein, daß er für die Spektraluntersuchungen vernachlässigt werden kann. Er betrug bei der

100- μ l-Pipette nur $\pm 0,05\%$ bei der 50- μ l-Pipette $\pm 0,08\%$, bei der 20- μ l-Pipette $\pm 0,4\%$ und bei der 10- μ l-Pipette $\pm 0,6\%$. Übrigens bietet auf der von uns entwickelten Mikrotorsionswaage das Auswägen der Pipetten, die auch zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes



Abb. 6. Nullpunktpipette mit vereinfachter Membranpumpe.

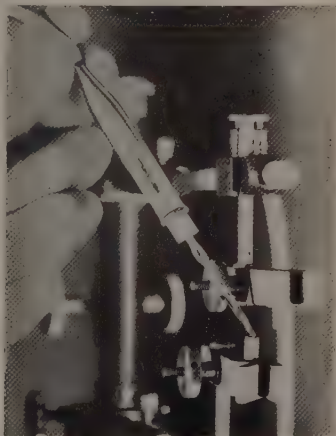


Abb. 7. Mikrowägepipette mit Halter beim Aufbringen der Probe auf die Spektralkohle.

benutzt werden können, wegen ihrer großen Unempfindlichkeit gegen Störungen aller Art und wegen der raschen Wägemöglichkeit, keine Schwierigkeiten.

Der Vorteil solcher Meßeinrichtungen liegt vor allem darin, daß die Ausgangsmengen verhältnismäßig klein gehalten werden können. So gelingt es mit dem oben erwähnten Extraktions- und Anreicherungsverfahren unter Verwendung nur eines Liters Mineralwasser, die Bestimmung vorhandener Spuren von etwa 25 Elementen (Ag, Al, Au, Bi, Co, S. E, Cr(III), Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Sn) bis zu einem μ g/Liter, das sind 0,001 p. p. m., durchzuführen.

Auch die sonst sehr umständliche, oft nur unter großem Zeitaufwand, meist aber gar nicht zu umgehende Veraschung des organischen Probenmaterials wird dadurch wesentlich erleichtert, daß die Probenmenge um vieles kleiner gehalten werden kann. So gelang es meinem Mitarbeiter *A. Vioque*⁴, die sowohl biologisch wie für das Fettverderben bedeutsamen Spurenelemente in Speiseölen unter Verwendung von nur 20 g Speiseöl unter Totalveraschung quantitativ zu bestimmen. In Anlehnung an die Beobachtungen von *A. A. D. Comrie*⁵ ist es möglich, die Veraschung unter Zugabe von Magnesiumnitrat verhältnismäßig rasch durchzuführen und, was besonders wesentlich ist, praktisch ohne Verluste an Spurenelementen. Durch Zugabe einer genau bekannten Menge einer 25%igen Magnesiumnitratlösung, gewöhnlich 40 μ l zu 10 g Speiseöl, kann das Magnesium in der mineralisierten Lösung als weiteres Bezugselement herangezogen werden. Dabei hat sich gezeigt, daß man eine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit durch Maßnahmen erzielen kann, die das Eindringen der Spurenlösung in die Kohleelektrode hemmen. In einem zum Universalheizstativ passenden Block (Abb. 4) werden die vorgefunkten Kohlen in entsprechende Bohrungen eingesetzt und diese während des Aufbringens der Spurenlösung auf dem Heizstativ auf 110° erhitzt. Dadurch werden die Kohlen, da die Spurenlösung sogleich verdampft, nur in den obersten Schichten beschickt. Auf diese Weise waren noch Spuren bis etwa 0,1 μ g/kg Öl erfaßbar.

Die Extraktions- und Anreicherungsverfahren bleiben selbstverständlich nicht auf die emissionsspektrographische Auswertung beschränkt. Bekanntlich schwankt die spektrale Erfassungsgrenze der einzelnen Elemente zwischen 10^{-8} und 10^{-6} g. Manche Elemente, wie beispielsweise das in den Nahrungsmitteln besonders interessierende Zink oder das Kobalt, können mit organischen Komplexbildnern besser erfaßt werden. Wir haben hierfür ein besonders empfindliches Photometer entwickelt. Die Nachweisempfindlichkeit wurde dadurch wesentlich erhöht, daß an Stelle der üblichen Küvetten geringer Schichtdicke und verhältnismäßig großen Volumens, die viel Probelösung erfordern, Kapillarrohre von 100 mm Länge verwendet werden. Die Kapillarrohre haben einen Durchmesser von etwa 2 mm und fassen bei hoher Absorptionsintensität kaum 1 ml. Das Prinzip ist bekannt. Von einer Niedervoltlampe werden die Lichtstrahlen über ein optisches System und einen Filterträger für verschiedene Filter bekannter spektraler Durchlässigkeit auf das Kapillarrohr fokussiert. Die Intensität des ausstrahlenden Lichtes wird über eine Photozelle mit einem empfindlichen Galvanometer gemessen. Mit Hilfe dieses neuen Photometers gelang es beispielsweise meinem Mitarbeiter *F. A. Pohl*⁶, 0,02 bis 0,3 μ g Kobalt im Blut quantitativ zu erfassen. eine Bestimmung, die im Hinblick auf die Bedeutung des Kobalts als wesentlicher Bestandteil des Vitamins B_{12} klinisch sehr wertvoll ist⁷.

Zusammenfassung.

Auf die Bedeutung der universell anwendbaren Mikrogeräte für die Vorreinigung spektrographischer Proben wird einleitend hingewiesen. Die für die Spektralanalyse nötigen Lösungen bekannter Konzentration können mit Hilfe von Präzisionspipetten auch dann exakt hergestellt werden, wenn nur sehr kleine Probemengen vorliegen. Durch Verwendung organischer Komplexbildner wird die spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit einzelner Elemente um mehrere Zehnerpotenzen erhöht. Für die quantitative Auswertung der Emissionsspektralanalyse haben sich nicht nur die Mikromembranbürette, sondern auch die mit verschiedenem Fassungsvermögen (10 bis 100 μ l) herstellbaren, für das Aufbringen der Substanz auf die Elektrodenkohle besonders geeigneten Mikro-Kapillarpipetten bewährt. Zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit werden die Elektrodenkohlen in einem passenden Block auf 110° vorgewärmt und dadurch die Eindringtiefe der Probesubstanz während des Aufbringens verkleinert. Für Elemente geringer spektraler Nachweisempfindlichkeit eignet sich ein neu entwickeltes Kapillarphotometer, das durch Verwendung von 100 mm langen Kapillaren eine sehr hohe Meßgenauigkeit zuläßt.

Summary.

Reference is made to the universally applicable micro apparatus for the preliminary purification of spectrographic samples. The solutions of known concentration required for the spectral analysis can be prepared accurately with the aid of precision pipettes, even when no more than very small amounts of sample are available. Not only the micro-membrane burette, but also microcapillary pipettes with various capacities (10 to 100 μ l) have been found useful in the quantitative evaluation of emission spectral analyses. They are particularly suitable, when used to transfer the sample to the electrode carbons. The use of organic complex-formers has raised the sensitivity of the detection of several elements by several powers of ten. To increase the detection sensitivity, the electrode carbons are preheated to 110° in a suitable block and thus the depth to which the sample soaks into the carbon is diminished. When dealing with elements of low spectral detection sensitivity, it is advisable to employ a newly developed capillary photometer, which permits a very high accuracy of measurement through the use of a capillary 100 mm in length.

Résumé.

On indique l'importance des micro-dispositifs d'emploi universel pour la purification préalable des échantillons spectrographiques. Les solutions de concentration connue nécessaires pour l'analyse spectrale peuvent être obtenues exactement au moyen des pipettes de précision quand il n'y a que de très petites quantités d'échantillon. Par emploi de complexants organiques, la sensibilité de la recherche en analyse spectrale d'éléments isolée est multipliée par plusieurs puissances de dix. Pour tirer profit de l'analyse quantitative par émission, nous ne disposons pas seulement de la

micropipette à membrane, mais aussi, comme ayant fait leur preuve, des pipettes microcapillaires spécialement conçues, avec leurs diverses possibilités (10 à 100 μ l), pour amener la substance sur le charbon des électrodes. Pour élever la limite de dilution, les charbons sont préalablement chauffés dans un bloc à 110° de sorte que la profondeur de l'infiltration de l'échantillon de substance pendant l'introduction est réduite au minimum. Pour les éléments de faible sensibilité spectrale, un photomètre capillaire nouvellement conçu convient bien, de sorte que par emploi de capillaires de 100 mm de long, on peut obtenir une très grande précision dans la mesure.

Diskussion.

H. van Kolmeschate (Delft): 1. Gibt es keine Schwierigkeiten, wenn man die überchlorsauren Lösungen auf die Kohle bringt und dann abfunkt?

2. Haben Sie kontrolliert, ob die vorgelegten Spurenmetalle (Cu, Zn, usw.) bei der Zerstörung mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ quantitativ wiedergefunden werden?

H. Gorbach: 1. Nein, da die Überchlorsäure nach der Mineralisierung vollständig verdampft wird.

2. Ja, es wurde genau geprüft, da ja der Chemiker verschiedene Methoden zur Hand hat.

Literatur.

- ¹ G. Gorbach und K. Lerch, Biochem. Z. **219**, 122 (1930); **235**, 239 (1931).
- ² G. Gorbach, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 352.
- ³ G. Gorbach und F. Pohl, Mikrochem. **36/37**, 386 (1951); **38**, 258 (1951); **38**, 328 (1951); **38**, 335 (1951).
- ⁴ G. Gorbach und A. Vioque, Fette u. Seifen **56**, 177 (1954).
- ⁵ A. A. D. Comrie, Analyst **60**, 377 (1935).
- ⁶ F. A. Pohl und H. Demmel, Analyt. Chim. Acta **10**, 554 (1954).
- ⁷ Sämtliche Einrichtungen sind bei der Fa. Paul Haack, Wien IX, Garelligasse 4, zu beziehen.

Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij).

Eine allgemeine Methode zur spektrochemischen Analyse von nichtleitenden Stoffen.

Von

J. Beintema und J. Kroonen.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. November 1954.)

Problemstellung.

Wenn man die spektrochemische Metallanalyse und die spektrochemische Analyse von nichtleitenden Substanzen vergleicht, so fällt auf, daß die große Genauigkeit vieler Metallanalysen bei Oxyd- oder Salzmischungen schwer erreichbar zu sein scheint. Während z. B. Stahlanalysen — wenn man durch direkte photoelektrische Messungen der Spektren die photographische Emulsion als Fehlerquelle ausschaltet — bis auf etwa 1% genau ausgeführt werden können, ist man bei Analysen von Nichtleitern schon sehr zufrieden, wenn man Fehler von mehr als 10% vermeiden kann.

Man könnte für diese Tatsachen leicht auf vielerlei Weise eine Erklärung suchen. So hat man vielfach angenommen, daß offenbar der für Nichtleiter meistens verwendete Gleichstrombogen nun einmal einen launenhafteren Charakter hat als der bei Metallanalysen übliche Funke.

Warum dies so sein soll, ist nicht ganz klar, und man sollte vielleicht von vornherein sogar das Umgekehrte erwarten. Während die Prozesse, die sich im Funken abspielen, ziemlich verwickelt sind und sowohl Erregung durch Elektronenstoß als Temperaturerregung einschließen, haben verschiedene Untersucher, von denen *Ornstein* und Mitarbeiter^{1,2} im Universitätslaboratorium für Physik in Utrecht erwähnt werden sollen, wohl sichergestellt, daß die Lichtemission der Bogensäule überwiegend thermischer Art ist. Das heißt, daß die Lichtemission im wesentlichen

nur von der Zusammensetzung des Bogengases und dessen Temperatur abhängig ist.

Wenn es also gelänge, einerseits die Verdampfung der Analysesubstanz so durchzuführen, daß die Zusammensetzung des Bogengases der der Probe entspricht, und andererseits die Anregungsbedingungen so zu wählen, daß die Temperatur in der Bogensäule genau fixiert ist, dann sollten auch die Analysen mittels des Bogens mit großer Genauigkeit durchgeführt werden können.

Die Erfüllung der ersten Bedingung wird durch die Flüchtigkeitsunterschiede innerhalb der Probe erschwert. Hierdurch wird leicht fraktionierte Verflüchtigung auftreten können, indem im Anfang vorzugsweise die leichtflüchtigen Bestandteile verdampfen und erst am Ende die weniger flüchtigen Elemente.

Man kann versuchen, die Schwierigkeit zu beseitigen, indem man durch besondere Maßnahmen die fraktionierte Verflüchtigung unterdrückt, oder indem man das Prinzip der totalen Energie anwendet³. Im letzteren Fall wird angenommen, daß die über die ganze Brenndauer des Bogens bis zur vollständigen Verflüchtigung der Probe summierte Intensität einer Spektrallinie ein Maß für die in der Probe vorhandene Menge des betreffenden Elementes ist, auch wenn die Zusammensetzung des Bogengases während des Brennens stark variiert.

Dies kann nur richtig sein, wenn in jedem Augenblick die von einem bestimmten Element ausgestrahlte Energie dessen Konzentration in der Bogensäule proportional ist. Überdies muß die Verdampfung so stattfinden, daß immer der gleiche Bruchteil der entstehenden Gase in die Bogensäule gelangt und weiter muß die Strömungsgeschwindigkeit der Gase konstant bleiben, damit die Verweilzeit der Atome in der Bogensäule immer die gleiche ist.

Die zweite Bedingung, auch bei Anwendung des Prinzips der totalen Energie, ist also, daß die Temperatur des Bogengases auf einer bestimmten Höhe konstant erhalten wird, weil die Besetzung der verschiedenen Energieniveaus und daher die relative Intensität der Spektrallinien von der Temperatur bedingt wird. Nun wird die Temperatur sich bei einer bestimmten Stromstärke automatisch so einstellen, daß gerade genügend Elektronen durch die Ionisation des Gases gebildet werden, um den elektrischen Strom zu leiten. Die Temperatur wird also von der Zusammensetzung des Bogengases und besonders von der Anwesenheit von leicht ionisierbaren Elementen, wie den Alkalimetallen, abhängen. Gibt es solche Elemente, wenn auch nur in verhältnismäßig geringer Konzentration, so werden diese bei einer ziemlich niedrigen Temperatur schon genügend Elektronen liefern können und es stellt sich also eine niedrige Bogentemperatur ein.

Entwicklung der Methode.

Bei der Entwicklung einer allgemeinen spektrochemischen Methode für die Analyse von nichtleitenden Stoffen haben wir uns also darum bemüht, die zwei genannten Bedingungen möglichst gut zu erfüllen.

Zur Fixierung der Temperatur in der Bogensäule setzen wir der Probe einen spektrographischen Puffer zu. Weil, wie schon bemerkt wurde, die Temperatur in erster Linie von den Komponenten mit der niedrigsten Ionisierungsenergie bedingt wird, ist ein spektrographischer Puffer um so wirkungsvoller, je niedriger das Ionisierungspotential seines Metallatoms ist. Etwaige Komponenten der Probe, gleichfalls mit niedriger Ionisierungsenergie, haben dann einen geringeren Einfluß auf die Bogen temperatur. Als Puffer verwenden wir also ein Alkalisalz, in der Regel Lithiumcarbonat. In einigen Fällen haben wir auch Kaliumchlorid verwendet. Da Alkalisalz im allgemeinen und auch Lithiumcarbonat zu den leichtflüchtigen Verbindungen gehören, ist es auch im Hinblick auf die Temperaturregelung im Bogen von wesentlicher Bedeutung, daß die Fraktionierung weitgehend unterdrückt wird. Sonst würde vielleicht ein großer Teil der Probe erst verdampfen, nachdem das Alkalisalz verschwunden ist, so daß die Pufferwirkung illusorisch wird.

Es hat sich herausgestellt, daß die Fraktionierungserscheinungen durch Zusatz eines Überschusses an Graphitpulver weitgehend unterdrückt werden können. Zu jedem Gewichtsteil des Puffers setzen wir fünf Teile Graphitpulver zu. In der Literatur hat man schon mehrere Male auf die günstige Wirkung von Graphit auf die Genauigkeit der spektrochemischen Analyse von Pulvern hingewiesen⁴. Auch in der bekannten semiquantitativen Methode von *Harvey*⁵ wird die Probe mit Graphit gemischt, wenn auch nicht in so großem Überschuß.

Bei der Erklärung der Wirkung des Graphits muß an erster Stelle berücksichtigt werden, daß er die geschmolzene Probe daran hindert, zu einem einzigen Tropfen zusammenzufließen⁶. Die im Anoden-Brennfleck entwickelte Wärme kann sich also nicht durch Konvektionsströme durch die ganze Masse verbreiten; auch die Wärmeübertragung durch Leitung wird durch die Pulverform des Graphits erschwert. Dadurch findet die Verdampfung wesentlich nur in der unmittelbaren Nähe des Brennflecks statt, wo die Temperatur genügend hoch ist, um örtlich die Probe einschließlich der schwerstflüchtigen Bestandteile vollständig zu verdampfen. Der anfangs weiter vom Brennfleck liegende Teil der Elektrodenfüllung bleibt verhältnismäßig kühl und, bis der Brennfleck allmählich näher kommt, praktisch ungeändert. Die leichtflüchtigen Elemente können nicht verdampfen, solange die Temperatur zu niedrig ist, und die schwerflüchtigen Bestandteile können sich nicht anreichern, weil sich keine zusammenhängende Flüssigkeitsmasse gebildet hat, durch die sie diffundieren können.

Es ist wichtig, die Form der Graphitelektrode so zu wählen, daß der Temperaturgradient in der Füllung möglichst steil bleibt. Diese Füllung soll, außer im Brennfleck, möglichst kühl bleiben. Die Wärmezufuhr von oben — wo sich der Brennfleck befindet — nach dem Boden der Elektrodenbohrung soll so gut wie möglich verhindert, die Abfuhr von dort nach unten hingegen soviel wie möglich gefördert werden. Eine Verringerung des Elektrodendurchmessers gerade unter der Bohrung, wie von *Harvey*⁵ angegeben wurde, ist also von diesem Standpunkt aus gesehen unrichtig. Weil das Wärmeleitvermögen des Elektrodenmaterials das der pulverförmigen Elektrodenfüllung übersteigt, wurde die Wand der Höhle so dünn gewählt als mechanisch noch möglich war.

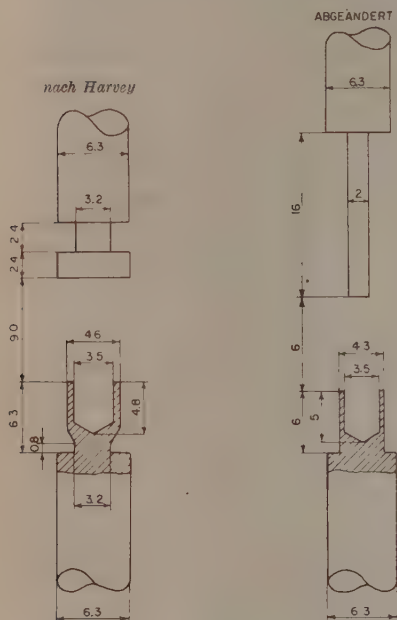


Abb. 1. Elektrodenform.

Der Gedanke liegt nahe, daß durch unregelmäßige Verschiebungen der Bogenentladung in horizontaler Richtung eine Fehlerquelle eingeführt wird. Darum haben wir auch die von *Harvey* angegebene Gegenelektrode abgeändert. Die *Harveysche* Gegenelektrode hat eine ziemlich große Gegenfläche. Die Entladung neigt dann dazu, sich auf den Rand zu richten und sogar an der Elektrode emporzusteigen. Freilich verhindert der Einschnitt, daß die Entladung höher kriecht, aber dennoch gerät diese immer wieder außerhalb der optischen Achse.

Die Entladung bleibt viel besser zentriert, wenn wir eine Gegenelektrode mit einem kleineren Durchmesser (2 mm) verwenden. Die Entladung richtet sich dann auf die Spitze und hat auch nicht mehr die Neigung zum Emporkriechen. Die endgültig gewählte Form der Elektroden ist in Abb. 1 dargestellt. Eine statistische Analyse der mit den beiden Elektrodentypen erzielten Ergebnissen zeigte, daß für eine Anzahl Elemente mit der dünnen Elektrode eine wesentlich größere Präzision erreicht wurde.

Der große Überschuß an Graphitpulver hat, außer daß es das Zusammenfließen der Salzmasse verhindert, weitere Vorteile. Dank der

starken Verdünnung des Dampfes in der Bogensäule mit den Kohlenstoffgasen wird die Selbstabsorption der meßbaren Spektrallinien nahezu ganz vermieden. Eine zeitweilig erhöhte Verdampfungsgeschwindigkeit eines Elementes und eine dadurch verursachte Steigerung der Konzentration im Dampf führt also nicht zu einem Energieverlust durch Selbstabsorption.

Ein weiterer Vorteil des Graphits ist, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit der Elektrodenfüllung und die Strömung der Dampfwolke wesentlich nur vom Graphit bzw. vom Gemisch Graphit und Puffer bedingt

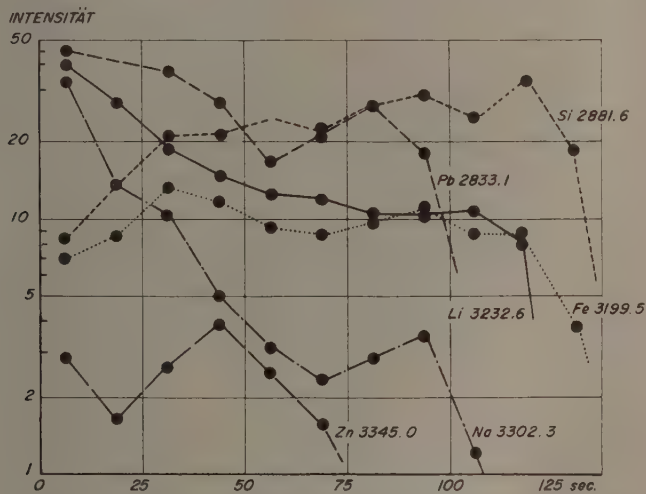


Abb. 2. Intensitäten von Spektrallinien, aufgenommen mit bewegter Kassette.

ist. Sie hängt nicht von der wechselnden Zusammensetzung der Analysesubstanz ab. Wir sind der Meinung, daß diese Regulierung des Gasstroms im Entladungsraum für die Analysenergebnisse von großer Bedeutung ist.

Dazu kommt noch der günstige Umstand, daß die Kohlenstoffgase eine so hohe Anregungsenergie haben, daß die Temperatur der Bogensäule nicht dazu hinreicht, ihre Spektren mit erheblicher Intensität anzuregen, wenn genügend Alkaliatome anwesend sind. Die Verdünnung der Analysesubstanz mit Graphitpulver setzt also die Empfindlichkeit der Analyse nicht wesentlich herab, weil – abgesehen von den CN-Banden – der Untergrund der Spektren nicht in erster Linie von den Kohlengasen verursacht wird, sondern vielmehr von der Natur der Probe bedingt wird.

Allerdings ist es uns nicht gelungen, die stufenweise Verdampfung in dieser Weise völlig zu verhindern, wie aus den mit bewegter Kassette

aufgenommenen Spektrogrammen hervorgeht. Von einigen Elementen wird die Konzentration im Dampf während der Beleuchtung zunehmen, von anderen abnehmen. Abb. 2 zeigt den Verlauf der Intensität einiger willkürlich gewählter Spektrallinien einer synthetischen Mischung mit der Zeit.

Auch die Konzentration der als Puffer dienenden Alkaliatome ist nicht konstant. Dadurch ist auch die Temperatur nicht während der

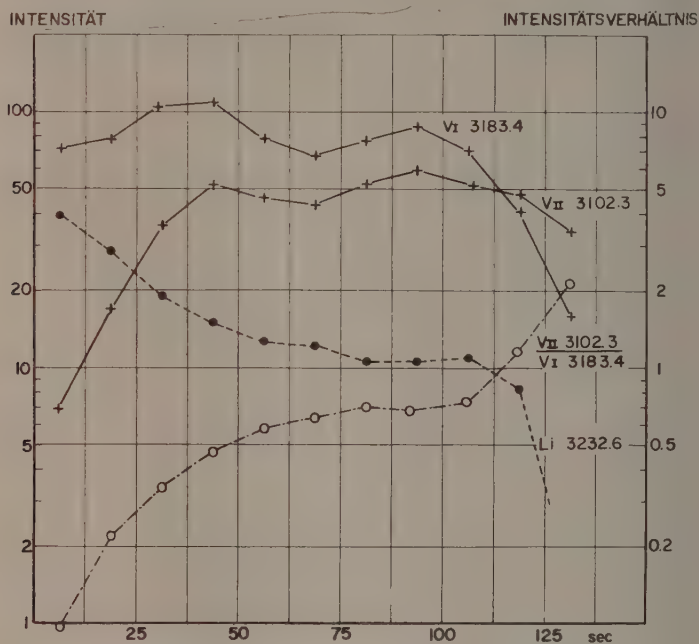


Abb. 3. Intensitäten von Spektrallinien, aufgenommen mit bewegter Kassette.

ganzen Brenndauer des Bogens genau konstant. Wenn die mit Lithiumcarbonat und Graphit gemischte Probe ohne weiteres in die Elektrodenbohrung eingefüllt wird, nimmt die Konzentration des Puffers in den ersten Sekunden nach dem Entzünden des Bogens ab. Dementsprechend steigt die Temperatur anfangs ziemlich schnell an. Gegen das Ende wird sie während der kurzen Zeit, wo die letzten Spuren des Puffers verschwinden und daher dessen Konzentration im Bogengas abnimmt, abermals steigen. Diese Temperaturänderungen werden durch die Zunahme des Intensitätsverhältnisses zwischen Ionenlinien und Atomlinien bestimmter Elemente deutlich gezeigt (Abb. 3 und 4). Obwohl das Gleichgewicht zwischen Ionen und Atomen im Dampf auch von der

Konzentration abhängt, ist das Intensitätsverhältnis Ionenlinie : Atomlinie in erster Linie von der Temperatur abhängig. Dieses Verhältnis ist also ein gutes (wenn auch kein exaktes) Maß für die Temperatur. Es ist klar ersichtlich, wie sich dieses Verhältnis und die Intensität der Lithiumlinie in entgegengesetzter Richtung bewegen. Sogar eine zeitweilig geringe

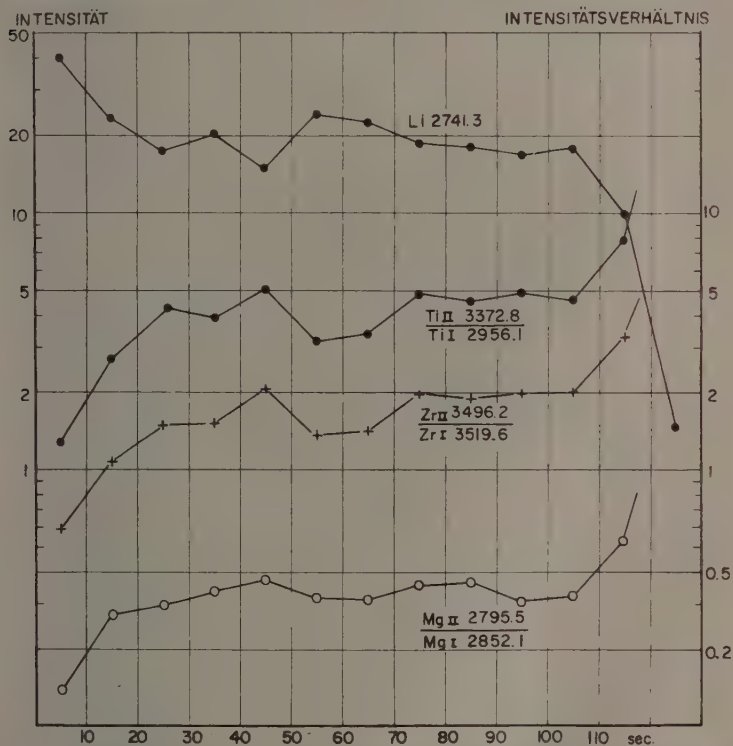


Abb. 4. Intensitätsverhältnisse von Funken- und Bogenlinien, aufgenommen mit bewegter Kassette.

Abnahme der Lithiumkonzentration, die in einer vorübergehenden Abnahme der Intensität der Lithiumlinie zum Ausdruck kommt, verursacht eine zeitweilige relative Zunahme der Intensität der Ionenlinien.

Wird Kaliumchlorid statt Lithiumcarbonat als Puffer verwendet, so treten die gleichen Erscheinungen auf. Nur geht wegen der größeren Flüchtigkeit des Kaliumsalzes die Abnahme der Konzentration im Anfang viel schneller vor sich (Abb. 5A).

Der schnelle Temperaturanstieg während der ersten Minute muß auf die Genauigkeit der Analyse einen ungünstigen Einfluß haben, weil

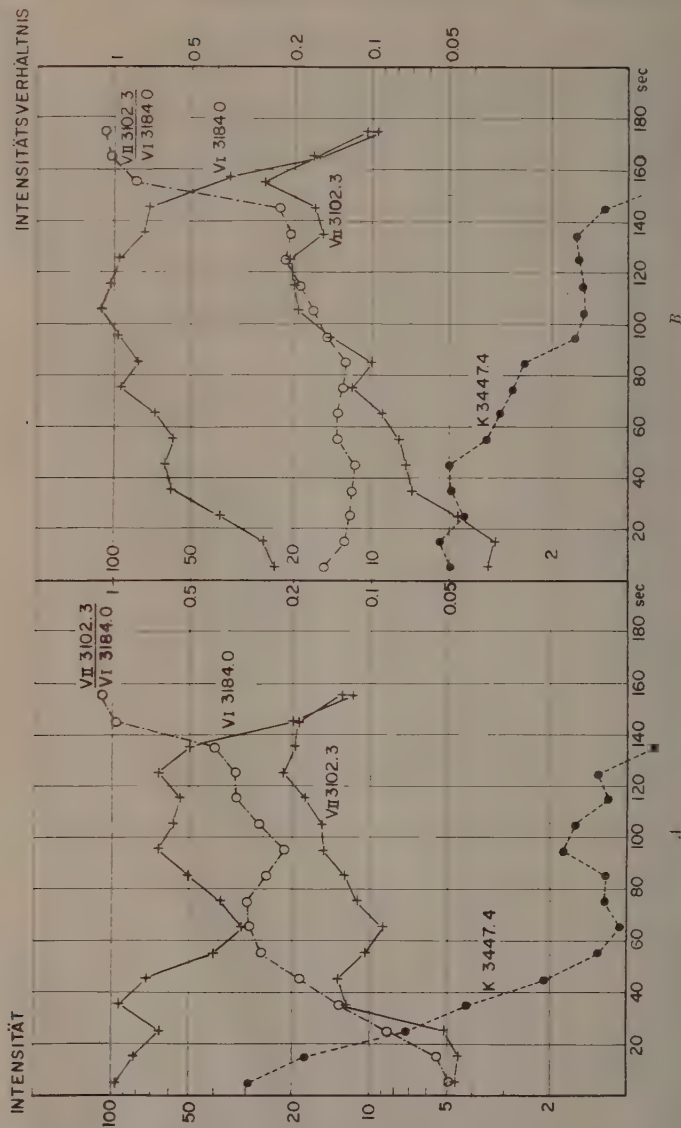


Abb. 5. Probenmischung ohne Graphitschicht (A); Probenmischung bedeckt mit Graphitschicht von 1 mm (B).

ein beträchtlicher Teil der Probe, zumal die flüchtigeren Elemente, bei einer schlecht definierten Bogentemperatur verdampft, während sich überdies die gleichmäßige Verdampfung der Graphitmasse und die regelmäßige Strömung der Dampfvolke noch nicht eingestellt haben.

Eine viel gleichmäßigere Verdampfung des Puffers wurde dadurch erreicht, daß die Elektrodenbohrung nicht ganz mit der Analysensubstanzmischung gefüllt und letztere mit einer 1 mm dicken Graphitpulverschicht bedeckt wurde. Der Erfolg in bezug auf den Verlauf der Intensitäten und auf die Temperatur ist in Abb. 5B ersichtlich. Die Intensität der Kaliumlinie bleibt zuerst ungefähr konstant und nimmt dann nur allmählich ab. Auch das Intensitätsverhältnis Ionenlinie: Bogenlinie bleibt, bis der Puffer verschwunden ist, ziemlich konstant.

Eine statistische Analyse der Intensitätsverhältnisse, gemessen in Spektren, die ohne und mit Graphitschicht aufgenommen waren, zeigte, daß mit Lithiumcarbonat als Puffersubstanz und mit einer Lithiumlinie als Bezugslinie einige Elemente mit Graphitschicht erheblich kleinere Streuungen zeigten. Insbesondere Kupfer wies eine auffallende Verbesserung der Reproduzierbarkeit auf. Merkwürdig ist die Tatsache, daß die starke Abnahme der Anfangsintensität des Pufferspektrums später nur teilweise kompensiert wird. Die Bedeckung mit Graphit hat also eine bedeutende Abnahme der Intensität der Lithiumlinien zur Folge. Vielleicht muß angenommen werden, daß sich bei Abwesenheit der Graphitschicht schon viel Alkali verflüchtigt, bevor die Bildung der Kohlenstoffgase völlig in Gang gekommen ist. Während dieser Anfangsperiode ist die Strömungsgeschwindigkeit in der Bogensäule noch gering und infolgedessen die Verweilzeit der Atome in der Bogensäule länger.

Wenn diese Erklärung richtig ist, wird es verständlich, warum die Graphitschicht einen günstigen Einfluß hat, zumal bei einem leichtflüchtigen Element wie Kupfer: sie verhindert, daß sich ein erheblicher Teil des Elements verflüchtigt, bevor sich ein stationärer Zustand in den strömenden Gasen ausgebildet hat.

Obwohl die Fraktionierung so noch nicht völlig verhindert wird, haben wir doch erreicht, daß leichtflüchtige Elemente wie Zink, Blei und Arsen bis etwa 10 Sekunden vor dem Verschwinden des Alkalispektrums im Spektrum sichtbar bleiben, mit einer nur in den ersten 10 Sekunden der totalen Brenndauer von 2 bis 3 Minuten deutlich höheren Intensität. Nur Quecksilber, als Oxyd hinzugefügt, ist 10 Sekunden nach dem Entzünden des Bogens völlig verschwunden. Andererseits ist eine schwerflüchtige Komponente wie Zirkon, als Oxyd hinzugefügt, wenige Sekunden nachdem die Alkaliatome aus der Bogensäule verschwunden sind, auch vollständig verflüchtigt.

Weil die Verflüchtigung der verschiedenen Elemente nicht genau parallel zu der des als Bezugssubstanz (Internal standard) verwendeten Alkalisalzes verläuft, ist es notwendig, die Maßnahmen zur Unterdrückung der stufenweisen Verdampfung mit dem Prinzip der totalen Energie zu kombinieren und also die Belichtung fortzusetzen, bis die Probe vollständig verflüchtigt ist.

Aufnahmetechnik.

Im allgemeinen verdünnen wir mit einer 24fachen Menge der Alkalisalz-Graphit-Mischung, also einen Teil der Probe mit vier Teilen Lithiumcarbonat und 20 Teilen Graphit.

Die Mischung wird in der Höhlung der Graphitelektroden fest eingedrückt, so daß sie mit einer 1-mm-Schicht von Graphitpulver bedeckt werden kann. Die Stromstärke ist $7\frac{1}{2}$ Ampère mit der gefüllten Elektrode als Anode. Während der Bogen brennt, wird der Abstand der Elektroden auf 6 mm konstant gehalten. Die Belichtung wird fortgesetzt, bis die Probe vollständig verflüchtigt ist (2 bis 3 Minuten). Es zeigt sich, daß die Art des Hauptbestandteiles der Probe auf die spektrochemische Empfindlichkeit der verschiedenen Elemente dann keinen merkbaren Einfluß hat, wenn eine Lithiumlinie als Vergleichslinie benutzt wird. Auch die Form, in der ein bestimmtes Element vorkommt, hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Ergebnisse der Analyse, so daß sich die Eichung mit synthetischen Proben durchführen läßt; es ist aber notwendig, eine Untergrundkorrektur anzubringen, zumal bei den schwächeren Linien. Trotz der ziemlich starken Verdünnung der Proben verursachen bestimmte Elemente, wenn sie in großer Konzentration in einer Analysesubstanz vorkommen, noch einen erheblichen Untergrund im Spektrum. Vanadium z. B., das oft ein Hauptbestandteil der Asche von Mineralöl ist, gibt bei höherer Konzentration eine unangenehme Untergrundschwärzung.

Ist man ausschließlich an den Hauptbestandteilen interessiert, so empfiehlt es sich, die Probe in einer zehnmal größeren Verdünnung mit der Lithiumcarbonat-Graphit-Mischung zu analysieren. Freilich bringt dies eine Extra-Arbeit bei der Vorbereitung der Proben mit sich, da das Mischen mit großer Sorgfalt vorgenommen werden soll, aber dies wird durch die Zeitersparnis beim Messen und Ausarbeiten der Spektrogramme ausgeglichen, weil die Art der Probe dann praktisch keinen Einfluß mehr auf den Untergrund hat. Letzterer braucht also nicht gemessen zu werden. Wenn nicht zu schwache Linien benutzt werden, kann man dadurch, daß man in der Form der Eichkurven Rücksicht auf den Untergrund nimmt, erreichen, daß der Untergrund keine Fehler hineinbringt. Für die Spurenanalyse hingegen kann man sich einer geringeren Verdünnung bedienen.

Präzision und Genauigkeit.

Die Präzision dieses Analysenverfahrens ist für viele Zwecke sehr befriedigend. Bei Linien, die sich in dem gut meßbaren Schwärzungsgebiet befinden, liegt der Variationskoeffizient im allgemeinen unter 10%.

Zur Illustration der Genauigkeit der Ergebnisse werden in nachstehender Tabelle die spektrochemisch gefundenen Konzentrationen einer Anzahl von Elementen in einigen „National Bureau of Standards“-Eichsubstanzen mit den vom NBS gegebenen Zahlen verglichen. Die Eichungen wurden ausschließlich mit synthetischen Eichproben durchgeführt. Die Werte unter 1% wurden im allgemeinen aus von Mischungen 1:4:20 aufgenommenen Spektren mit Anwendung von Untergrundkorrektion berechnet, die Werte über 1% aus Spektren von Mischungen 1:40:200 ohne Untergrundkorrektion ermittelt. Bei den Elementen wie Si, Al und Ca sind die kleinsten Zahlen weniger genau wegen der etwas unsicheren Blindwerte. Aber auch die chemische Analyse wird, wenn es sich um Spuren handelt, weniger sicher sein. In den meisten Fällen sind aber die Fehler kleiner als 10% des gefundenen Wertes.

Wir haben hier also eine spektrochemische Methode zur Analyse von nichtleitenden Pulvern mit einer guten Empfindlichkeit und einer Genauigkeit, die für die Beantwortung von vielen Fragen, die in einem Laboratorium wie das der Koninklijke/Shell gestellt werden, befriedigend genannt werden kann.

Vergleich chemischer und spektrochemischer Analysenresultate.

National Bureau of Standards No.	Methode	Al (%)	Ca (%)	Si (%)	Fe (%)	Na (%)	Pb (%)
IA Argillaceous Limestone	Spekt.	2,3	32	7,6	1,25	0,34	—
	Chem.	2,2	29,5	6,6	1,14	0,29	—
77 Burnt Refractory	Spekt.	31	0,11	16,5	0,54	—	—
	Chem.	31,4	0,19	15,1	0,63	—	—
80 Soda-Lime Glass	Spekt.	0,165	3,2	32	0,035	13,1	—
	Chem.	0,175	3,32	34,7	0,046	12,35	—
88 Dolomite	Spekt.	0,040	24	0,205	0,057	—	—
	Chem.	0,036	21,8	0,145	0,059	0,06	—
89 Lead-Barium Glass	Spekt.	0,097	0,205	31	0,034	4,4	16,1
	Chem.	0,095	0,15	30,5	0,034	4,23	16,2
91 Opal Glass	Spekt.	3,2	7,3	30	0,045	6,0	0,10
	Chem.	3,18	7,49	31,6	0,057	6,29	0,09
103 Chrome Refractory	Spekt.	11,2	0,43	4,2	12,9	—	—
	Chem.	11,02	0,565	3,85	11,2	—	—
104 Burned Magnesite	Spekt.	0,41	2,15	1,57	5,7	0,24	—
	Chem.	0,44	2,39	1,19	4,9	? 0,03	—

Die Verfasser möchten an dieser Stelle der Direktion des Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam, für ihre Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit ihren Dank aussprechen.

Zusammenfassung.

Der Gleichstrombogen wäre eine gute Lichtquelle für die spektrochemische Analyse von Nichtleitern, wenn es gelänge, die fraktionierte Verflüchtigung der Probe zu unterdrücken und die Temperatur in der Bogensäule konstant zu halten. Die beschriebene Methode ermöglicht dies bis zu einem hohen Grade, indem die Probe mit einem großen Überschuß an Graphitpulver und Lithiumcarbonat homogen vermischt wird. Die Mischung wird in Graphitelektroden von spezieller Form eingefüllt und mit einer Graphitpulverschicht bedeckt. Der Einfluß von Unterschieden in der Zusammensetzung der Hauptbestandteile und in der chemischen oder physikalischen Struktur wird dadurch weitgehend aufgehoben. Die Eichungen können daher an synthetischen Proben durchgeführt werden.

Die erreichte Genauigkeit wird an der Bestimmung von einigen Elementen in Standardproben des „National Bureau of Standards“ gezeigt.

Summary.

The direct current arc would be a good light source for the spectrochemical analysis of non-conductors if it were possible to diminish the fractional volatilization of the sample and to keep the temperature in the arc column constant. The method described here achieves these ends to a high degree. The sample is mixed thoroughly with a large excess of graphite powder and lithium carbonate. The homogeneous mixture is charged into graphite electrodes of a special form and covered with graphite powder. In this way, the influence of differences in the composition of the main constituents and in the chemical or physical structure is largely eliminated. Consequently, the calibrations can be made with synthetic samples.

The accuracy attained is demonstrated by the determination of several elements in "standard samples" issued by the National Bureau of Standards at Washington.

Résumé.

L'arc à courant continu serait une excellente source de lumière pour l'analyse spectrochimique des non conducteurs s'il était possible de diminuer la volatilisation fractionnée de l'échantillon et de maintenir constante la température de la colonne de l'arc. La méthode décrite permet d'atteindre ce résultat presque parfaitement. L'échantillon est mélangé avec un grand excès de poudre de graphite et de carbonate de lithium. Le mélange homogène est introduit dans une électrode de graphite de forme spéciale et recouvert de poudre de graphite. Dans ces conditions l'influence des différences de proportions des principaux constituants et de structure physique ou chimique est éliminée presque entièrement. En conséquence, l'étalonnage est possible avec des échantillons synthétiques. On établit la précision atteinte en déterminant plusieurs éléments dans des échantillons standards du National Bureau of Standards de Washington.

Literatur.

- ¹ *L. S. Ornstein und H. Brinkman*, Physica 1, 797 (1934).
- ² *H. Brinkman*, Optische studie van de electrische lichtboog. Diss. Utrecht 1937.
- ³ *M. Slavin*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 10, 407 (1938).
- ⁴ *L. H. Ahrens*, Spectrochemical Analysis. Cambridge (Mass.): 1950. S. 41.
- ⁵ *C. E. Harvey*, A Method of Semi-Quantitative Spectrographic Analysis. Glendale: 1947.
- ⁶ *R. Ricard*, Etude de l'effet du carbone dans l'analyse spectrographique des matériaux réfractaires. Groupement pour l'Avancement des Méthodes d'analyse Spectrographique. 16ème Congrès. 1953. S. 165.

Aus dem Chemischen Untersuchungsamt der Stadt Stuttgart.

Fortschritte in der spektrochemischen Analyse der Nichtmetalle mit dem stromstarken Niederspannungsfunken.

Von

K. Pfeilsticker.

Mit 11 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. November 1954.)

Einleitung.

Viele Nichtmetalle haben im gewöhnlichen Wellenlängenbereich von 2000 bis 7000 Å nur schwer anregbare Linien. Will man den spektrochemischen Nachweis dieser Elemente nicht über den Umweg von Molekülen führen, wie z. B. den Fluornachweis über CaF_2 oder den Sauerstoffnachweis über CO^1 , so ist man auf eine Anregungsquelle angewiesen, die auch Zustände relativ hoher Anregungsenergie zur Strahlung veranlaßt, mit anderen Worten, die Lichtquelle muß einen besonders stark ausgeprägten Funkencharakter besitzen.

Ein extrem funkenartiges Spektrum läßt sich auf verschiedene Weise erzeugen. Bekannt ist die Verwendung einer Hohlkathode² mit Helium oder Argon von einigen Torr als Trägergasen oder die Anregung mit Ultrakurzwellen³ in einem höheren Vakuum.

Wir haben für die Anregung der Nichtmetalle den Niederspannungsfunken hoher Stromstärke entwickelt⁴. Er beruht auf der von Kosbahn⁵ 1936 an kurzdauernden Bogenübergängen nachgewiesenen Tatsache, daß eine höhere Stromstärke das angeregte Spektrum funkenartiger werden läßt, ohne daß eine besonders hohe Betriebsspannung notwendig ist. Unsere unveröffentlichten Versuchsreihen mit dem Niederspannungsfunken (1941) ließen erkennen, daß sich der Einfluß der Stromstärke besonders deutlich bei kurzer Entladungsdauer auswirkt. Darüber hinaus zeigten sie, daß die Entladungsdauer selbst außer der Stromstärke einen großen Einfluß auf den Spektralcharakter ausübt. Die Versuche, die auch auf den Abreißbogen und auf den Hochspannungsfunken aus-

gedehnt wurden, bildeten die Grundlage für den Abschnitt über den Niederspannungsfunken im Buch von *Seith-Ruthardt*⁶ „Chemische Spektralanalyse“. Dort wird der Spektralcharakter mit der Stromstärke und der Dauer der Entladung in Zusammenhang gebracht. Eine kurze Tabelle wurde von mir früher veröffentlicht¹⁹. Eine Verkürzung der Dauer hat, wie man heute allgemein weiß, stets eine Zunahme der Funkenartigkeit des Spektrums zur Folge, der Niederspannungsfunke hat bei gleicher Stromstärke immer einen mehr funkenartigen Spektralcharakter als der länger dauernde Bogen. Aus diesem Grund wurde auch der Name Niederspannungsfunke gewählt. Wie der Hochstromkohlebogen von *Finkelburg*⁷ beweist, hat aber das Spektrum auch beim hochbelasteten Dauerbogen zum mindesten in der kontrahierten Säule und in Kathoden-nähe einen ausgesprochenen Funkencharakter. In neuerer Zeit haben *Laqua*⁸ für den Hochspannungsfunken und *van Calker* und *Maass*⁹ für den stromstarken Niederspannungsfunken bestätigt, daß eine Verkürzung der Funkendauer ausnahmslos die Funkenartigkeit erhöht. Statt der Abhängigkeit des Spektralcharakters von der Stromstärke untersuchen sie den Zusammenhang mit der Energie und finden im allgemeinen eine Erhöhung der Funkenartigkeit mit der Energie. Das ist nicht erstaunlich, weil sich die Brennspannung verhältnismäßig wenig ändert. Obwohl primär ohne Zweifel die Energie ausschlaggebend ist, ist es vom Standpunkt des Spektroskopikers aus vorzuziehen, von der Stromstärke auszugehen, weil die Brennspannung nicht willkürlich eingestellt werden kann und zudem ihrerseits von der Stromstärke abhängt. Außer der Stromstärke und der Funkendauer wirkt auch der Druck auf den Spektralcharakter ein. Eine Verminderung des Drucks bewirkt im allgemeinen, wie ebenfalls von *Kosbahn*⁵ nachgewiesen wurde, eine zunehmende Funkenartigkeit des Spektrums, doch gibt es hier auch Ausnahmen. Um die Nichtmetalle empfindlich anzuregen, und zwar besonders auch in Gegenwart von leicht anregbaren Elementen, suchen wir alle drei genannten Faktoren optimal einzustellen, das heißt die Stromstärke sehr hoch, die Dauer ziemlich kurz und den Druck verhältnismäßig klein.

Die elektrischen Bedingungen.

Selbstinduktion und Zündung.

Das Schaltschema (Abb. 1a) ist dasselbe wie beim gewöhnlichen Niederspannungsfunken, nur wird der Hauptkondensator C_1 wesentlich vergrößert. Um eine große Stromstärke zu erreichen, muß man außerdem die Selbstinduktion des Entladungskreises klein halten. Bei dem angewandten niedrigen Druck an der Analysenstrecke erfolgt die Zündung leichter als unter Atmosphärendruck. Die sekundäre Teslaspule T kann deshalb bis auf 10 Windungen von 4 cm Durchmesser und 16 cm Länge

(etwa $1 \mu\text{H}$) reduziert werden, bei 5 Windungen primär. Allerdings tritt dann die Zündung nicht mehr bei allen Probenarten ein. Man koppelt besser die Hochfrequenzzündung mit zwei Hilfsfunkenstrecken F nach Gantzkow¹⁰ an (Abb. 1b), wobei ein zwischengeschalteter Kondensator C_2 die Entladung des Hauptkondensators über den Hochfrequenztrafo und die in Gang gekommenen Hilfsfunkenstrecken verhindert. Van Calcker⁹ verwendet eine dritte Elektrode, Török¹¹ weist auf die Bedeutung der Hilfsfunkenstrecken und ihrer Länge für die Zündung hin. Wir konnten uns überzeugen, daß die Zündung mit Hilfsfunkenstrecken einwandfrei arbeitet. Die Selbstinduktion des Entladungskreises wird weiterhin durch

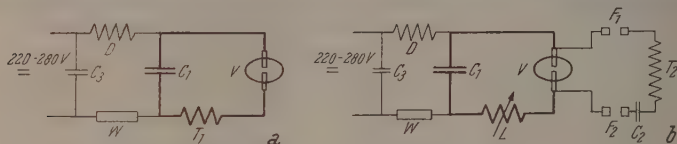


Abb. 1. Niederspannungsfunke, Schaltschema.

C_1 400—2000 μF , C_2 0,25 μF 350 V, C_3 0,1 μF 1500 V, L 0—5 μH 6 mm² Cu, Leitungen C_1 —V 6 mm² Cu enggeführt, kurz, W Ladewiderstand 10—40 Ohm, V Vakuumkammer, Druck 2 bis 20 Torr, F Hilfsfunkenstrecken, je 1,5 cm Funkenlänge, T_1 Teslatrafo, primär 5 Windungen, 8 cm $\varnothing$, 6 mm² Cu, sekundär 10—20 Windungen, 4 cm $\varnothing$, 6 mm² Cu, T_2 Teslatrafo, primär 5 Windungen, 18 cm $\varnothing$, 6 mm² Cu, sekundär 100 Windungen, 12 cm $\varnothing$, 1 mm² Cu.

Kürzung und Engführung der Zuleitungen herabgesetzt. Bei Bedarf wird eine variable Selbstinduktion L eingeschaltet. Der Schwefelnachweis in Stahl erfordert z. B. eine zusätzliche Selbstinduktion von 1 bis 2 μH , damit die größte Nachweisempfindlichkeit erreicht wird.

Der Widerstand im Entladungskreis.

Auch der Ohmsche Widerstand im Entladungskreis wird klein gehalten. Die Leitungen haben 6 mm² Kupfer-Querschnitt. Bei unseren Versuchen hatte ein zusätzlicher kleiner Widerstand (0,05 Ohm) keinen wesentlichen Einfluß auf das Spektrum, ein etwas größerer (0,1 Ohm) setzte die Empfindlichkeit herab. Nach den Untersuchungen von Stetter¹² ist anzunehmen, daß nur eine einzige Halbwelle übergeht, auch wenn der äußere Widerstand erheblich unter dem aperiodischen Grenzwiderstand $2\sqrt{\frac{L}{C}}$ liegt. Diese Erscheinung dürfte damit zusammenhängen, daß die Brennspannung relativ hoch ist. Mit 110 V z. B. läßt sich die Entladung nicht aufrecht erhalten. Die Spannung am Kondensator sinkt deshalb schon nach einer einzigen Halbwelle unter die für die Entladung erforderliche Spannung ab. Van Calcker⁹, der 4 bis 6 Halbwellen beobachtete, verwendete bei seinen Versuchen Atmosphärendruck. Die Brennspannung betrug nur 22 V.

Der Ladestrom.

Der Ladestrom ist Gleichstrom. Wir arbeiten mit einem transformierten, gleichgerichteten und mit einem Kondensator von $100\ \mu\text{F}$ geglätteten Wechselstrom. Seine Spannung beträgt 220 bis 300 V, mit angelegtem Glättkondensator etwa 280 bis 380 V*, sie ist so zu wählen, daß die Zündung sicher eintritt, daß jedoch eine selbständige Entladung, das heißt ein Dauerfunke, der ohne besondere Zündung übergeht, vermieden wird. Beim Abschalten der Zündung muß die Entladung sofort aufhören. Ein solcher wärmegezündeter Dauerfunke liefert zwar ein starkes Nichtmetallspektrum, er ist aber nicht mehr gesteuert. Er tritt auf, wenn die Ladespannung über der Zündspannung liegt. Das Auftreten eines selbständigen Dauerfunkens begrenzt die anzuwendende Ladespannung nach oben. Andererseits kann es vorkommen, daß der Zündfunke übergeht, ohne die Kondensatorentladung auszulösen. Hier hilft umgekehrt eine Erhöhung der Ladespannung. Durch diese Erscheinung ist die untere Grenze der Ladespannung gegeben. Die Zündung des Niederspannungsfunkens hängt ebenso wie beim normalen Bogen besonders von der Art und von der Temperatur der Kathode ab, die notwendige Ladespannung variiert stark. So zünden z. B. manche Stahlsorten besonders schwer. Es kommt auch vor, daß mit der Dauer des Abfunkens eine anfänglich zur Zündung ausreichende Ladespannung später nicht mehr genügt.

Der Ladewiderstand.

Noch weniger als ein selbständiger Dauerfunke darf ein Dauerbogen auftreten. Im Gegensatz zum selbständigen Dauerfunken handelt es sich beim Dauerbogen nicht um eine Kondensatorentladung. Der Ladewiderstand darf deshalb nicht zu klein sein. Im übrigen richtet er sich nach der Größe des Kondensators und dem zeitlichen Abstand zwischen zwei Zündungen. Török¹¹ hat für Wechselstrom und eine Zündfrequenz von 0,01 Sekunden Widerstände für verschiedene Größen des Kondensators angegeben. Bei Gleichstrom kann der Widerstand wesentlich höher sein, für einen $400\ \mu\text{F}$ -Kondensator etwa 10 bis 15 Ohm, bei größerer Pause entsprechend mehr.

Zündfrequenz und Funkendauer.

Mit der durch die Zündfrequenz gegebenen Pause wird die Temperatur der Elektroden reguliert. Die Elektroden sollen nicht ins Glühen kommen, wie es z. B. bei Eisen besonders als Anode, aber auch als Kathode leicht vorkommt. Die Dauer der Pause liegt zwischen 0,5 und 0,01 Sekunden. Nach unten ist sie dadurch begrenzt, daß sie zur Ladung des Kondensators

* Bei leicht anregbaren Substanzen auf Hilfselektroden 280 V und weniger. Die Entladung hört dann selbsttätig auf, wenn die Probe verdampft ist.

ausreichen soll. In manchen Fällen ist ein Abreißfunke mit Gruppen von Entladungen zweckmäßig. Die Entstehung eines selbständigen Dauerfunkens oder eines Dauerbogens wird dabei sicher erkannt.

Wenn auch die Dauer der Pause einen gewissen Einfluß auf die Verdampfung des Elektrodenmaterials, auf die Anregungshöhe und den Spektralcharakter der Entladung hat, so ist doch die Funkendauer in dieser Hinsicht viel ausschlaggebender. Im Fall der schwer anregbaren Nichtmetalle sind die Anforderungen, die die Verdampfung und die Anregung stellen, einander entgegengesetzt. Auf der einen Seite muß die Funkendauer kurz sein, damit eine große Anregungshöhe im Spektrum erreicht wird. Die Verdampfung wird umgekehrt durch eine lange Dauer begünstigt. Es gibt deshalb eine optimale Einstellung der Funkendauer. Sie wird im wesentlichen durch die Größe der Kapazität und der Selbstinduktion bestimmt und liegt bei etwa 10^{-4} Sekunden, mit Verschiebungen je nach der Anregungsenergie der nachzuweisenden Linie und der Flüchtigkeit des Elements.

Polung und Elektroden.

Die Probe wird als Kathode geschaltet, doch ist auch anodische Polung mit etwas kleinerer Empfindlichkeit möglich. Gegen- und Hilfs-elektroden (5 mm, 3 bis 4 cm lang) bestehen bevorzugt aus Feinsilber, auch Kupfer ist verwendbar. Kleinere Blechproben z. B. von Edelmetallen funken wir in Schlitzelektroden aus Silber ab. In 5 mm-Elektroden ist ein mehr oder weniger breiter Schlitz von etwa 1 cm Länge gesägt, in den das Blechstück federnd eingeklemmt wird. Nach dem Abfunken sind Metallkathoden auf der ganzen Oberfläche reduziert und nirgends geschmolzen, die Anode ist oxydiert und hat eine Schmelzstelle.

Die besten Bedingungen müssen für jedes Element und für die Art der Probe gesondert ermittelt werden. Die Grenzen, zwischen denen sie im allgemeinen liegen, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die

Tabelle 1. Bedingungen für den stromstarken Niederspannungsfunkken.

Kapazität	400—2000 μ F
Variable Selbstinduktion	0—5 μ H
Ladespannung*	220—300 V
Ladewiderstand	10—40 Ohm
Druck	2—20 Torr
Dauer der Pause	0,01—0,5 sec
Bei kurzer Pause auch Abreißfunke	
Elektrodenabstand	1,5 mm
Zuleitungen im Entladungskreis kurz, $\sim$ 60 cm Cu-Draht 6 mm ² und 60 cm bewegliche Cu-Litze 1,5 mm ² 4fach, möglichst ohne Abstand (eng) geführt. Nur das aus dem Raum zwischen den Elektroden ausgestrahlte Licht wird aufgenommen.	

* Mit geschlossenem Kondensator 280—380 V.

tatsächlich angewandten Bedingungen sind unter den Abbildungen der Spektren angegeben.

Apparative Verbesserungen.

An der Vakuumkammer (Abb. 2 und 3) wurden einige Verbesserungen angebracht. Die Fenster wurden vergrößert, sie bestehen aus Quarz oder Plexiglas und haben am Rand ein Profil für die Gummiringdichtung. Die leicht abnehmbaren Fenster werden durch Aluminiumkappen mit Bajonettverschluß gehalten. Das Vakuumgefäß aus Quarz wird vom unteren Elektrodenhalter getragen, der sich in einem einfachen Stativ befindet, das eine seitliche und eine Höheneinstellung erlaubt (Abb. 4).



Abb. 2. Vakuumgefäß mit Elektrodenhaltern und Fenstern.

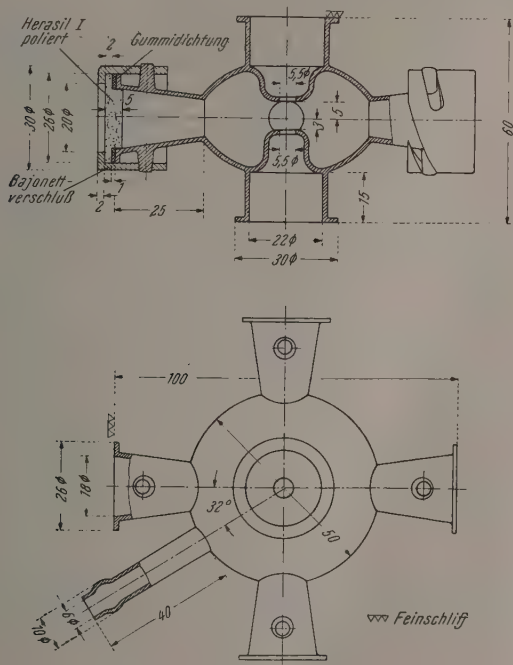


Abb. 3. Vakuumgefäß. Maße in mm.

Der obere Elektrodenhalter sitzt ohne weitere Haltevorrichtung nur auf dem Gefäß, das Zuleitungskabel aus leicht beweglicher Kupferlitze führt direkt zum Elektrodenhalter.



Abb. 4. Vakuumgefäß auf Stativ mit Lehre. Ältere Ausführung, Zuleitungen noch nicht eng geführt.

Die Litze wird soweit als möglich an die Zuleitung zur anderen Elektrode ohne Abstand angebunden. An den wassergekühlten Elektrodenhaltern (Abb. 5) ist zum einfachen Festklemmen der Elektroden ein Backen angebracht, der durch eine in den Halter eingelassene Ringfeder an die Elektrode angedrückt wird. Die Gegenelektrode wird mit einer Lehre auf die richtige Länge eingestellt. Schwierigkeit machen noch die unerwünschten Funkenüberschläge namentlich auf den kathodischen Elektrodenhalter. Versuche sind im Gang, die Halter zu verglasen. Die Überschläge lassen sich auch durch Erhöhung des an sich günstigeren Drucks von 5 Torr auf 20 Torr vermeiden. Befinden sich leicht flüchtige und leicht anregbare Substanzen auf der Kathode,

so finden auch bei 5 Torr keine unerwünschten Funkenübergänge statt.

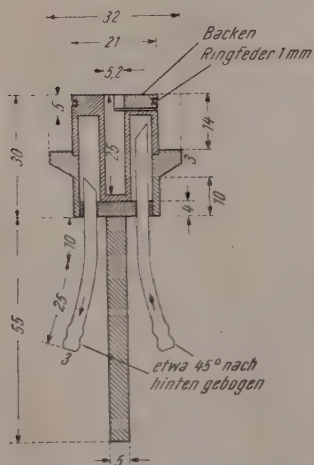


Abb. 5 a. Elektrodenhalter mit Wasserkühlung. Maße in mm.

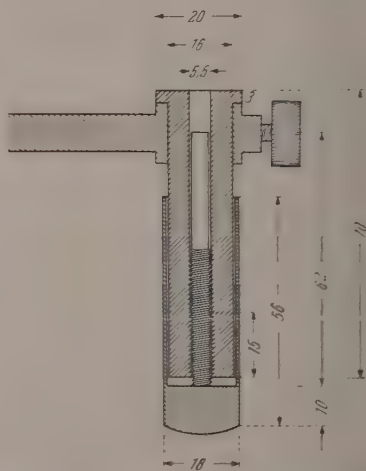


Abb. 5 b. Lehre. Innerer Teil mit mm-Skala. Am Rand der Hülse $\frac{1}{10}$ mm ablesbar.

Praktisches Arbeiten mit der Vakuumkammer.

Das Auswechseln der Elektroden erfordert mit der Vakuumkammer nur eine unwesentlich längere Zeit als bei einer gewöhnlichen spektrochemischen Analyse. Das Gefäß bleibt dabei mit dem Vakuumschlauch verbunden und wird nur vom Halter abgehoben. Es wird nur zu Anfang einer Analysenreihe nach Höhe und Seite justiert, gleichzeitig wird die Lehre für die obere Elektrode eingestellt. Für die nachfolgenden Aufnahmen braucht nur die untere Elektrode mit der Zwischenabbildung auf die richtige Höhe gebracht zu werden, die Justierung der Gegenelektrode erfolgt automatisch durch die Lehre. Die Gegenelektrode wird in die Lehre gegeben, hierauf wird der obere Elektrodenhalter über die herausragende Gegenelektrode gestülpt und zusammen mit ihr abgehoben. Die Fenster werden öfters, die Kammer von Zeit zu Zeit mit verdünnter Salpetersäure gereinigt.

Wegen des Linienreichtums besonders auch des Stickstoffs und des Sauerstoffs ist ein Spektrograph mit großer Auflösung erforderlich. Zur Steigerung der Empfindlichkeit ist die Verwendung einer empfindlichen Platte, wie z. B. der Ilford H. P. S.-Platte, angezeigt.

Nachweisempfindlichkeit.

In Salzen, die sich auf Hilfselektroden befinden, können auch in Gegenwart von organischer Substanz und von NaNO_3 1 μg Schwefel (Abb. 6), Chlor, Brom und Jod nachgewiesen werden. Auch der Nachweis

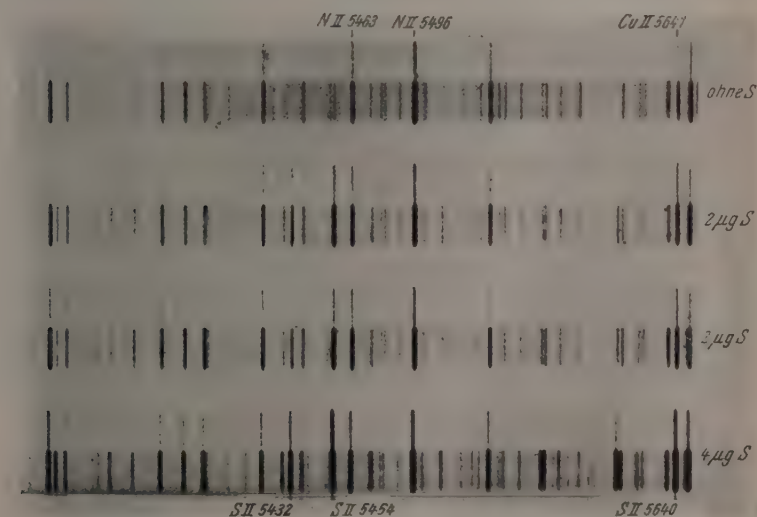


Abb. 6. Schwefel auf Kupferelektroden. Na_2SO_4 mit NaNO_3 und organischer Substanz. 400 μF , 4 μH (20 Windungen 4 cm $\varnothing$, 16 cm lang), 220/280 V Dauerfunke, 100 Zündungen/sec, 15 sec.

des Fluors (Abb. 7) gelang mit den Linien F II 3847 (2), 3850 (4), 3852 (5), 4024,7 (1), 4025,5 (3). Die beigefügten Zahlen bezeichnen die Reihenfolge der Intensitäten. Diese Linien haben eine beträchtlich höhere Anregungsspannung als z. B. die Analysenlinien der übrigen Halogene. Dementsprechend mußte der Funkencharakter der Entladung für diesen Nachweis besonders gesteigert werden. Die Nachweisgrenze liegt gegenwärtig bei $10\text{ }\mu\text{g}$ Fluor. Nach unsern überschlägigen Berechnungen haben Stickstoff,

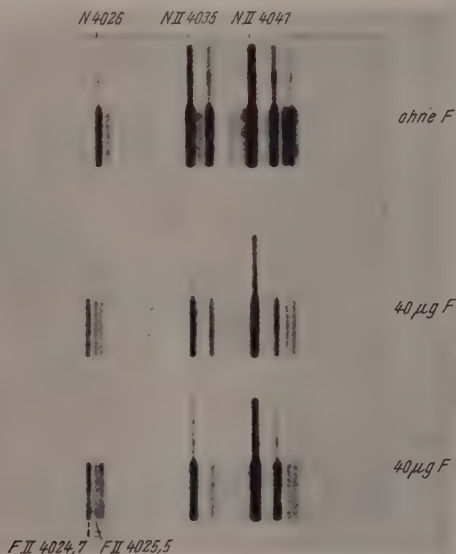


Abb. 7. Fluor auf Silberelektroden, $400\text{ }\mu\text{F}$, nur Selbstinduktion der eingeführten Leitung, 100 Zündungen sec, 10 sec.

Sauerstoff und Kohlenstoff eine Empfindlichkeit von etwa $1\text{ }\mu\text{g}$. Näheres läßt sich erst sagen, wenn die Luft ausgeschaltet wird, was wir zu tun beabsichtigen. Es ist aber jetzt schon sicher, daß namentlich der nachweisbare Sauerstoff zum großen Teil von den Elektroden herrührt, wie ein Vergleich mit den Argonlinien zeigt, die ja ausschließlich auf die Luft zurückzuführen sind. Der Argongehalt der Luft ist leicht nachzuweisen.

Was die kleinste Nachweiskonzentration betrifft, so ist in Stahlproben ein Schwefelgehalt von $0,02\%$ und darunter erkennbar (Abb. 8). Eine gewisse Rolle dürfte dabei die bevorzugte Verdampfung des Schwefels spielen. Phosphor hat in Substanzen auf Hilfelektroden etwa die gleiche Empfindlichkeit wie Schwefel. In Stahl ist er dagegen weniger leicht nachweisbar als Schwefel, vermutlich deshalb, weil er hier nicht die

gleich gute Verdampfbarkeit besitzt wie dieser. Schwefel läßt sich leicht in schwefelgeschädigten Metallen einschließlich der Edelmetalle (Abb. 9)

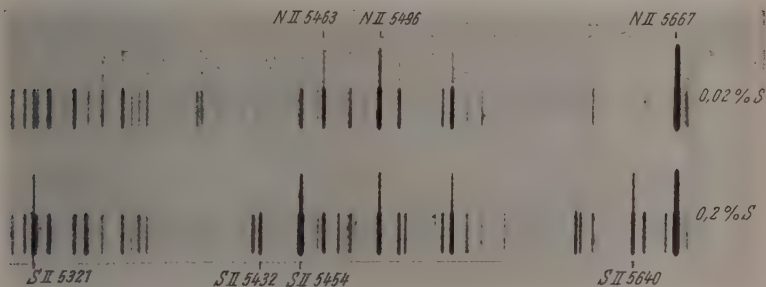


Abb. 8. Schwefel in Stahl 500 μ F, 2 μ H, Leitung eng geführt, 280/360 V, 10 Ohm, 5 Zündungen/sec, 30 sec, Gegenelektrode Ag.

erkennen. Nach unseren früheren Versuchen ist die Bestimmung von Wasserstoff in Metallen grundsätzlich möglich. Die größten Schwierigkeiten liegen noch in der Vermeidung jeder wasserstoffhaltigen Ver-

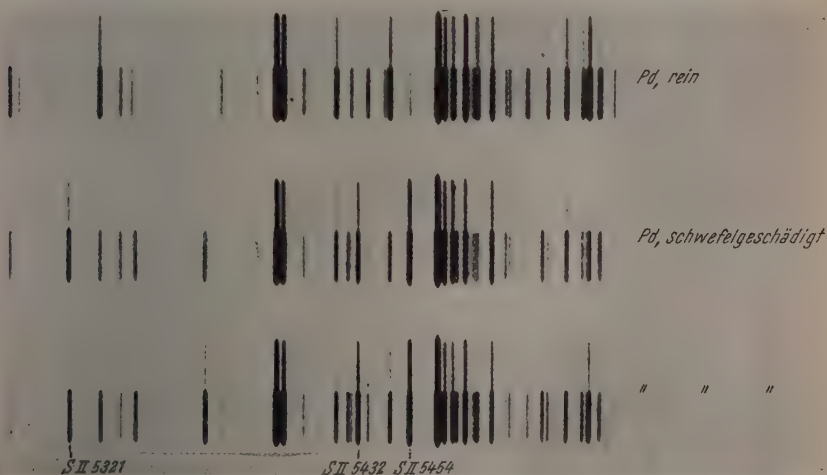


Abb. 9. Schwefel in schwefelgeschädigtem Palladium. Ag-Schlitzelektrode. 400 μ F, 2 μ H, 220/280 V, 100 Zündungen/sec, 10 sec.

unreinigung, weil gleichzeitig eine rasche Auswechslung der Elektroden möglich sein soll. Das gleiche gilt für die Analyse von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff.

Theoretische Bemerkungen zum stromstarken Niederspannungsfunken.

Warum werden im stromstarken Niederspannungsfunken schon unter gewöhnlichem, besonders aber unter vermindertem Druck relativ schwer anregbare Linien sichtbar? Weshalb führt die Erhöhung der Stromstärke, die Verkürzung der Entladungsdauer und die Verminderung des Drucks zu einem so ausgesprochen funkenartigen Spektrum?

*Stetter*¹² kommt auf Grund einer sorgfältigen Untersuchung zu dem für ihn selbst unerwarteten Schluß, daß die Anregung der Nichtmetalle keine Frage einer besonders hohen Anregungstemperatur sei. Für die Temperatur findet er nur 6000° K. Infolge der Druckverminderung sei vielmehr die Ionisation entsprechend der Saha-Gleichung vermehrt und gleichzeitig der Untergrund aufgehellt. *Kaiser*¹³ führt das Erscheinen der schwer anregbaren Linien ebenfalls auf eine Untergrundaufhellung zurück.

Auch nach unseren Beobachtungen ist der Untergrund aufgehellt und die Ionisation vermehrt. Eine Abschwächung des Untergrunds, wie sie z. B. auch durch eine Vergrößerung der Dispersion erreicht werden könnte, müßte aber allen Linien gleichmäßig zugute kommen. Na I 5890/96 und andere Atomlinien nehmen jedoch stärker ab als der Untergrund, ihre Empfindlichkeit sinkt. Man kann dem Untergrund gewissermaßen wie den Linien einen spektralen Charakter zuschreiben, der vermutlich mit der Ionisierungsspannung des Grundgases zusammenhängt. Nur Linien, die funkenartiger sind als der Untergrund, werden durch die Untergrundaufhellung empfindlicher.

Die vermehrte Ionisation ist mit dem Hinweis auf die Saha-Gleichung in ihrer Ursache nicht erklärt. Denkbar wäre auch eine Abnahme der Temperatur. Weiterhin ist zu bemerken, daß Al III-Linien mit einer Ionisierungsspannung von 18,85 eV im stromstarken Niederspannungsfunken schon unter gewöhnlichem Druck auftreten können. Unter vermindertem Druck lassen sich selbst N III-Linien intensiv anregen (Abb. 10). Die Ionisierungsspannung N II—III beträgt 29,41 eV. Eine solche Energie ist mit 6000° K nur schwer vereinbar.

Eine hohe Elektronentemperatur T_e , die *Stetter* zunächst auch erwartete, würde alle Schwierigkeiten beseitigen. Die hohe Anregung und die starke Ionisation wären ohne weiteres erklärt. Tatsächlich gibt es Hinweise dafür, daß die Voraussetzungen, die *Stetter* seinen Berechnungen zu Grunde legt, nicht zutreffen. Diese Voraussetzungen sind 1. thermodynamisches Gleichgewicht und 2. Konstanz der Temperatur während der Entladung.

Es ist bekannt, daß Gasentladungen wie Bogen und Funken weder örtlich homogen noch in ihrem zeitlichen Verlauf konstant sind. Die eigentliche Strombahn ist von den Dampfvolken und von der Aureole um die Strombahn zu unterscheiden. Unsere Versuche mit Abbildung

des Niederspannungsfunkens auf dem Spektrographenspalt zeigten, daß die schwer anregbaren Linien im Gegensatz zu den anderen nur im Raum zwischen den Elektroden auftreten. Man kann daraus schließen, daß sie nur in der eigentlichen Strombahn ausgestrahlt werden, nicht dagegen in der Dampfwolke, die sich unter vermindertem Druck auch hinter den Elektroden ausbreitet.

Ebenso ist bekannt, daß sich das Spektrum bei zeitlicher Auflösung des Funkens weitgehend ändert¹⁴⁻¹⁶. Besonders instruktiv sind die Spektrogramme von *Steinhaus*, *Crosswhite* und *Dieke*¹⁴ (l. c. S. 448). Kupferdampf ist nach 5 μ sec vorhanden. Zuerst sind aber nur die Cu II-Linien sichtbar, die später verschwinden und Cu I-Linien Platz machen. Es ist einleuchtend, daß eine Messung an Cu II-Linien die mittlere Temperatur nach etwa 5 μ sec wiedergeben würde, eine Messung an Cu I-Linien dagegen die davon verschiedene Temperatur zu einer späteren Zeit. Man erhält also infolge der zeitlichen Änderung des Spektrums eine zu niedrige Temperatur, wenn zur Messung leicht anregbare Linien herangezogen werden. In gleicher Weise wirken sich örtliche Unterschiede aus. Aus diesem Grund war früher auch die Temperatur des Hochstromkohlebogens zu niedrig gefunden worden⁷ (l. c. S. 122).

*Stetter*¹² hat die Temperatur des stromstarken Niederspannungsfunkens aus den Intensitäten leicht anregbarer Cu I- und Mg I-Linien berechnet. Er hat damit die Temperatur der Dampfwolke bestimmt oder auch die Temperatur der gesamten Entladung zu einer Zeit, da die schwer anregbaren Linien schon nicht mehr ausgestrahlt wurden. Man kann die Temperatur der hier allein interessierenden eigentlichen Strombahn zum Zeitpunkt der Ausstrahlung der Nichtmetallspektren nur mit Linien messen, die selbst schwer anregbar sind.

Zu bezweifeln ist weiterhin, daß in der Strombahn des Niederspannungsfunkens die Gastemperatur T_g die Elektronentemperatur T_e erreicht.

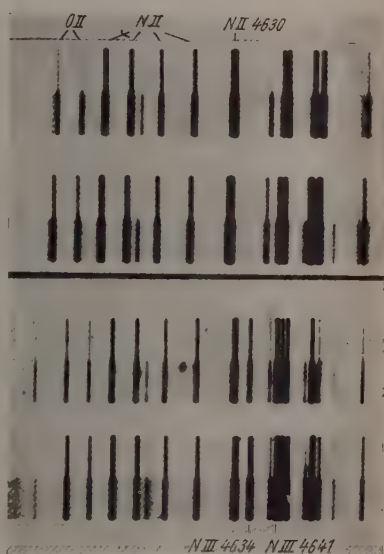


Abb. 10. Liniengruppe des Stickstoffs mit N III-Linien bei verschiedener Selbstinduktion.

Oben 400 μ F, 4 μ H, 220/280 V, 100 Zündungen/sec.
Unten 500 μ F, 0,5 μ H, 280/360 V, 5 Zündungen/sec.

Nach *Weizel* und *Rompe*¹⁷ ist zwar nach 10^{-5} Sekunden der Temperaturausgleich auch bei der Wärmeübertragung von den Elektronen auf die Atome, dem langsamsten Vorgang innerhalb der Bogensäule, eingetreten. Von da ab könne man die Gastemperatur T_g und die Elektronentemperatur als praktisch gleich betrachten, weil auch die von den Elektronen aus dem elektrischen Feld aufgenommene und von den Atomen nach außen abgegebene Energie klein sei gegenüber den großen andauernden Energieumsetzungen innerhalb des Plasmas*. Bei 20 Torr werden die Temperaturen nach *Stetter*¹² erst von etwa 10^{-4} Sekunden ab gleich, weil die Zahl der Stöße abnimmt. Außerdem sollte, wenn T_e groß ist, auch die Differenz $T_e - T_g$ höhere Werte annehmen, weil bei größerem T_e prozentual mehr Elektronen die zur Anregung notwendige Energie erreichen und damit der Anteil der thermischen Elektronen abnimmt. Das Auftreten der N III-, F II- und schon der anderen schwer anregbaren Linien setzt aber eine hohe Elektronentemperatur voraus. Beim stromstarken Niederspannungsfunken wäre demnach eine hohe Elektronentemperatur leicht mit einer nicht besonders hohen Gastemperatur zu vereinbaren. Unserer Meinung nach wird das Verständnis des Niederspannungsfunkens erschwert, wenn in der Strombahn die Differenz $T_e - T_g$ vernachlässigt und $T_g = T_e$ gesetzt wird, auch wenn sich die Berechnung durch diese Vernachlässigung noch so sehr vereinfacht.

Untersucht man, wie sich eine Änderung der drei für den Spektralcharakter und die Anregungshöhe wesentlichen Faktoren Druck, Funkendauer und Stromstärke auswirkt, so haben die Elektronen unter vermindertem Druck eine größere freie Weglänge, sie können daher zwischen zwei Stößen mehr Energie aus dem elektrischen Feld aufnehmen. Der Einfluß der Funkendauer wird verständlich, wenn man ihn als eine Wärmewirkung auffaßt. Sowohl die Elektroden als auch die Atmosphäre erwärmen sich während der Dauer jedes Funkens. Dadurch wird die Kühlung der Strombahn kleiner. Wie man weiß, hängt die Achsentemperatur und der Radius einer unbehinderten Gasentladung von der Kühlung in dem Sinn ab, daß eine vermehrte Kühlung zu einer erhöhten Temperatur und einem kleineren Radius der Bogensäule führt und umgekehrt¹⁷. Nach unserer Auffassung gilt dies nicht nur für den Wärmeabfluß in radialer Richtung, sondern auch für den Abfluß in Richtung der Achse auf die Elektroden.

Die Wirkung der Stromstärke ist dagegen unübersichtlich. Sie ist auch nicht einheitlich. In Abb. 11 ist die Schwärzungsdifferenz einer Funken- und einer Bogenlinie gegen den Logarithmus der Stromstärke

* Beim stromstarken Niederspannungsfunken ist die Stromdichte und damit der Energiefluß groß. Aus diesem Grund dürfte $T_e - T_g$ hier auch dann nicht zu vernachlässigen sein, wenn die Entladung länger dauert als 10^{-5} oder 10^{-4} Sekunden.

aufgetragen. Die Werte sind unseren schon erwähnten früheren Versuchen entnommen. Zur Anregung wurde der Niederspannungsfunke und der hochfrequenzgezündete Gleichstromabreißbogen, dieser für höhere Stromstärken mit rotierendem Quecksilberunterbrecher, verwendet. Einige hier nicht aufgenommene orientierende Versuche mit dem *Feussner*-Funken fügen sich ebenfalls in das Diagramm ein. Die Punkte würden

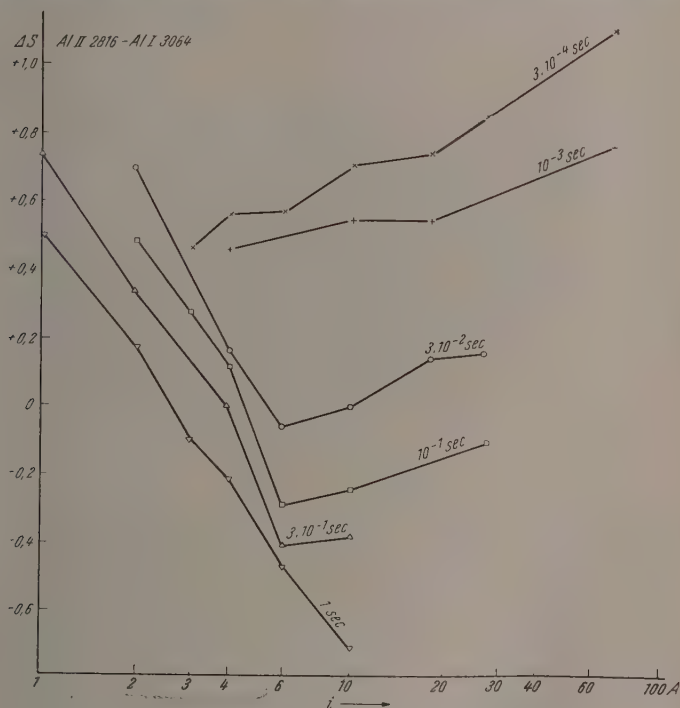


Abb. 11. Spektralcharakter bei kleinen und mittleren Stromstärken.

über dem oberen Rand des Diagramms liegen. Wie man sieht, ist der Spektralcharakter bei 6 bis 10 A am meisten bogenartig. Die Schwärzungsdifferenz Al II—I steigt von hier aus sowohl nach größeren wie nach kleineren Stromstärken an. Außerdem ist zu erkennen, daß die Werte allgemein um so höher liegen, je kürzer die Entladungsdauer ist. Bei den höchsten Stromstärken kann, wie *van Calker*⁹ fand, die Bogenartigkeit mit der Stromstärke ebenfalls zunehmen, und zwar in Abhängigkeit vom Elektrodendurchmesser. Bei Anwendung von vermindertem Druck haben wir diese Erscheinung noch nicht beobachtet. Es

ist naheliegend, die Abnahme der Funkenartigkeit mit der Stromstärke mit einer Wärmewirkung zu erklären ähnlich wie den Einfluß der Funkendauer.

Zwischen 10 A bis zu sehr hohen Stromstärken wird das Spektrum jedoch funkenartiger, wenn die Stromstärke zunimmt. Hier ist die Frage, warum die Stromdichte und damit die Elektronentemperatur zunimmt, wenn die Stromstärke ansteigt, noch nicht geklärt. Auch im Hochstromkohlebogen ist die Bogensäule kontrahiert, sie sendet gleichzeitig ein sehr funkenartiges Spektrum aus. Die Temperatur wird zu 11000°K berechnet¹⁸. *Finkelnburg*⁷ erwägt den Gedanken, ob diese Erscheinung daher rühren könne, daß es von einer bestimmten Stromstärke an energetisch günstiger sei, wenn sich nicht der Radius der Säule vergrößere, sondern wenn die Temperatur zunehme.

Das Vakuumgefäß wurde von der Firma Heraeus Quarzschmelze Hanau hergestellt, die Elektrodenhalter von Herrn Mechanikermeister *Kinzler*, Stuttgart-Botnang, der auch Verbesserungen anbrachte. Die Firma Degussa, Hanau, Herr Dr. *Koehler*, stellte Silberelektroden und Edelmetallproben zur Verfügung, Robert Bosch, Stuttgart, Kondensatoren und Testproben. Allen beteiligten Stellen spreche ich meinen besten Dank aus. Ebenso habe ich Herrn *Buck* für die sorgfältige Ausführung der Versuche und für eigene Vorschläge zu danken.

Zusammenfassung.

Der spektrochemische Nachweis der Nichtmetalle mit dem stromstarken Niederspannungsfunken wurde verbessert. Es gelang, die Nachweisempfindlichkeit besonders auch durch Herabsetzung der Selbstinduktion zu steigern. Apparative Einzelheiten wurden zweckmäßiger gestaltet. Schwefel und Halogene außer Fluor können bis zu Mengen unter $1\mu\text{g}$ herab nachgewiesen werden, die Fluorlinien werden bei $10\mu\text{g}$ sichtbar. Der Argongehalt der Luft ist leicht nachzuweisen. In schwefelgeschädigten Edelmetallen zeigt sich der Schwefel sehr deutlich, ebenso in Stahlproben bis zu einem Gehalt von 0,02% und darunter. Die Bestimmung des Wasserstoffs in Metallen ist nach früheren Versuchen grundsätzlich möglich. Die Bedingungen werden angegeben und die gegensätzlichen Anforderungen der Anregung und der Verdampfung besprochen. Den Schluß bilden einige theoretische Bemerkungen über den Niederspannungsfunken.

Summary.

An improvement is made in the spectrochemical detection of nonmetals with powerful low tension sparks. It was found possible to raise the detection sensitivity particularly by also lowering the self-induction. Details of the

apparatus were more suitably constructed. Sulfur and halogens (except fluorine) can be detected down to quantities below $1\text{ }\mu\text{g}$; the fluorine lines become visible at $10\text{ }\mu\text{g}$. It is easy to show the presence of argon in the air. The sulfur is readily detected in noble metals damaged by sulfur, and this element is distinctly revealed in steels down to 0.02% or less. Fundamentally, the determination of hydrogen in metals has been proved possible by earlier experiments. The conditions are stated and a discussion of the opposing demands of excitation and volatilization is included. Several theoretical remarks about low tension sparks conclude the paper.

Résumé.

On a perfectionné la détection des éléments non métalliques à l'aide d'une étincelle de puissance à basse tension. Il est possible d'augmenter la sensibilité de détection, particulièrement en diminuant la self-induction. On donne des détails de construction des appareils les plus convenables. On peut détecter le soufre et les halogènes (sauf le fluor) jusqu'à $1\text{ }\mu\text{g}$; les raies du fluor sont visibles à partir de $10\text{ }\mu\text{g}$. On montre facilement la présence d'argon dans l'air. On détecte aisément le soufre dans les métaux nobles altérés par du soufre; dans les aciers, on révèle distinctement cet élément jusqu'à $0,02\%$ et même moins. La détection de l'hydrogène dans les métaux est possible. On décrit les conditions et discute les exigences opposées de la volatilisation et de l'excitation. On termine par diverses remarques théoriques sur les étincelles à basse tension.

Diskussion.

H. Kaiser (Dortmund): Ich glaube, wir sind auf dem ganzen Arbeitsfeld in ein Stadium gekommen, wo es notwendig ist, daß man kritisiert. Es gibt physikalische Vorstellungen, die man anwenden muß. Man kann messen; es gibt den Begriff der Elektronentemperatur, an den man herankommen kann. Es gibt die *Saha*-Gleichung, mit der man die Ionisierung berechnen kann und die Hinweise auf die Anregungsfunktionen gibt. Wenn man die Fragen diskutieren will, was in solchen Entladungen geschieht dann muß man es so machen. Stetter hat auf diese Weise gezeigt, daß man alles, was in dieser Art von Entladungen passiert, erklären und verstehen kann ohne irgendeine andere Annahme, als daß im großen und ganzen gesehen während einer gewissen Zeit ein Gasvolumen mit konstanter Temperatur vorliegt und daß diese Temperatur nicht höher als 6000° ist, also etwa so wie in der positiven Säule des Kohlelichtbogens. Es ergibt sich dann die Frage: Woher kommt es, daß man diese Elemente, die man im Kohlelichtbogen nicht oder nur sehr schwer findet, in dieser Entladung entdeckt? Es ist dies allein eine Folge des niederen Druckes, man kann aus der *Saha*-Gleichung ableiten, daß die Ionisation höher ist. Diese Elemente sind im eigentlichen Sinne nämlich gar nicht schwer anregbar, sondern ihre Anregungsspannung ist etwas höher als die der Metalle. Damit hängt zusammen, daß ihre Grundlinien im *Schuman*-Gebiet liegen und daher nicht gefunden werden.

H. Pfeilsticker: Im stromstarken Niederspannungsfunken erscheinen Linien, die eine Ionisierungsspannung von 18 eV und mehr haben. Mit diesen Beobachtungen ist eine Elektronentemperatur von nur 6000° K nicht zu vereinbaren. Bezweifelt werden nicht die Messungen Stetters, sondern die seinen Berechnungen zugrunde liegenden Voraussetzungen. Nach allem,

was man weiß und beobachtet, ist die Temperatur in dieser Art von Entladungen weder örtlich noch zeitlich konstant. Es ist möglich, daß die Temperatur in bestimmten Teilen der Entladung und zu einer bestimmten Zeit 6000° beträgt, aber nicht zu der Zeit und dort, wo die schwer anregbaren Linien ausgestrahlt werden, von denen hier die Rede ist. Der niedrige Druck ist nur einer der Faktoren, die für das Erscheinen dieser Linien verantwortlich sind. Argon und Helium bleiben z. B. neben Stickstoff im gewöhnlichen Funken auch unter vermindertem Druck unsichtbar, während sie im stromstarken Niederspannungsfunken angeregt werden. Der Hinweis auf die *Saha*-Gleichung gibt keine Erklärung für das Bestehen einer hohen Temperatur. Wie aus den Spektren hervorgeht, ist anzunehmen, daß die Elektronentemperaturen im stromstarken Niederspannungsfunken hoch sind. Die Gastemperaturen brauchen nicht ebenso hoch zu sein. Ich bin überzeugt, daß man zu keinem befriedigenden theoretischen Ergebnis kommt, solange man für stromstarke Entladungen daran festhält und voraussetzt, daß die Gastemperatur praktisch gleich hoch sei wie die Elektronentemperatur. Ich denke dabei nur an die eigentliche Strombahn. Etwas anderes ist die Dampfvolke oder eine unter Umständen bestehende Aureole.

H. Kaiser: Das einzige, was zugänglich ist, und was sich meßbar verwerten läßt, ist die von der Lichtquelle emittierte Strahlung. Es ist zunächst egal, von wo diese herkommt.

H. Pfeilsticker: Meine Ausführungen beruhen auf meinen Beobachtungen und auf bekannten Tatsachen. Im Hochstromkohlebogen von *Finkelburg* lassen sich sehr deutlich drei verschiedene Bogenteile unterscheiden, nämlich 1. die eigentliche Strombahn (kontrahierte Säule), 2. die Anodendampfvolke und 3. eine Aureole um die kontrahierte Säule. Es hat sich gezeigt, daß die zur Temperaturmessung benutzten Magnesiumlinien nicht in der kontrahierten Säule, sondern in deren Hülle geringerer Temperatur ausgesandt werden. Die Temperatur der Säule konnte also auf diese Weise nicht ermittelt werden. Sie ergab sich auf anderem Weg zu 11000° K, während mit Hilfe der Magnesiumlinien nur 6500° K gefunden wurden. Wenn auch der stromstarke Niederspannungsfunke zur Anregung der Nichtmetalle nur eine kurze Dauer hat und unter vermindertem Druck übergeht, so besteht doch eine enge Verwandtschaft zwischen diesen beiden Gasentladungen.

H. Straubel (Jena): Eine Angabe, ob die Funkenanregung mit einer Selbstinduktion von 4 oder 15 Windungen besser sei, ist unphysikalisch. Man sollte doch bei Spektralaufnahmen, die mit Funkenanregung gemacht werden, stets das Strom-Spannungs-Oszillogramm aufzeichnen. Nur so ist es möglich, die Anregungsbedingungen exakt zu vergleichen und gegebenenfalls zu reproduzieren. Kann man nicht den üblichen Funkenerzeuger durch die modernen Thyratrons etc. ersetzen? Mit ihrer Hilfe hätte man die Möglichkeit, sehr genau definierte und vor allem reproduzierbare Strom-Spannungswerte an der Funkenstrecke hervorzurufen.

H. Pfeilsticker: Unsere Selbstinduktion mit 15 Windungen entspricht etwa $3 \mu\text{H}$. Die Angabe der Windungszahl hat für den praktischen Spektroskopiker auch ihren Wert. Ein Oszillograph steht uns nicht zur Verfügung, Oszillogramme des stromstarken Niederspannungsfunkens wurden von *van Calker* schon aufgenommen. Die Reproduzierbarkeit der Anregungsbedingungen würde sich auf diese Weise verbessern lassen, namentlich auch deshalb, weil der Widerstand und die Selbstinduktion der Zuleitungen im Entladungskreis schon eine Rolle spielen. Ich glaube aber, daß sich auch ohne dieses Hilfsmittel eine praktisch ausreichende Reproduzierbarkeit er-

reichen läßt. Anregungsgeräte, die mit Thyatron arbeiten, wurden schon früher konstruiert. Anscheinend sind die Aufwendungen höher. Es müßte geprüft werden, ob die zu erwartenden Vorteile die erhöhten Kosten aufwiegen.

Literatur.

- ¹ *B. Rosen*, Rev. univ. des Mines **96**, 445 (1953).
- ² *F. T. Birks*, Spectrochim. Acta **6**, 169 (1954).
- ³ *A. Gatterer*, Spectrochim. Acta **3**, 214 (1948).
- ⁴ *K. Pfeilsticker*, Vortrag Jena 1938, Spectrochim. Acta **1**, 424 (1940); Z. Metallkunde **33**, 267 (1941).
- ⁵ *T. Kosbahn*, Ann. Physik **25**, 625 (1936).
- ⁶ *W. Seith* und *K. Ruthardt*, Chemische Spektralanalyse. 3. Aufl. Berlin: J. Springer. 1944, S. 126; 4. Aufl., 1949, S. 140. *K. Pfeilsticker*, Z. Metallkunde **33**, 267 (1941).
- ⁷ *W. Finkelnburg*, Hochstromkohlebogen, Technische Physik in Einzeldarstellungen, Bd. 6, Berlin/München 1948.
- ⁸ *K. Laqua*, Spectrochim. Acta **4**, 446 (1952).
- ⁹ *J. van Calker* und *W. Maass*, Z. angew. Physik **4**, 161 (1952). *J. van Calker*, Spectrochim. Acta **5**, 19 (1952).
- ¹⁰ *H. Gantzkow*, Metall **7**, 517 (1953).
- ¹¹ *T. Török*, Spectrochim. Acta **6**, 228 (1954).
- ¹² *A. Stetter*, Spectrochim. Acta **5**, 350 (1953); **5**, 460 (1953).
- ¹³ *H. Kaiser*, Kongreß f. Spektroskopie, Basel 1951. Boll. scient. fac. chim. ind. Bologna Vol. X, Nr. 1, 29 (1952).
- ¹⁴ *D. W. Steinhaus*, *H. M. Crosswhite* und *G. H. Dieke*, Spectrochim. Acta **5**, 436 (1952).
- ¹⁵ *G. Glaser*, Optik **7**, 33 (1950); Z. Naturforsch. **6a**, 706 (1951).
- ¹⁶ *J. van Calker*, 4. Internationales Kolloquium für Spektroskopie, Münster, 1953.
- ¹⁷ *W. Weizel* und *R. Rompe*, Theorie elektrischer Lichtbögen und Funken. Leipzig. 1949.
- ¹⁸ *K.-H. Höcker* und *W. Finkelnburg*, Z. Naturforsch. **1**, 305 (1946).
- ¹⁹ *K. Pfeilsticker*, Z. Metallkunde **33**, 268 (1941).

Bayrisches Landeskriminalamt, Abt. Kriminaltechnik, München.

Die spektrographischen Folgen der Variation des Entladungsgases beim Kohlebogen und Hochspannungsfunken.

Von

A. Schöntag.

Mit 15 Abbildungen.

(Eingelangt am 25. Januar 1955.)

Der Hauptanstoß zur Variation des Entladungsgases wird nicht durch den Wunsch nach Beseitigung der Cyanbanden, die bei der Gleichstrombogenanalyse im Wellenlängenbereich von 3500 bis 4200 Å störend hervortreten, gegeben, sondern durch die Beobachtung einer sehr starken Veränderung der Intensität einzelner Spektrallinien beim Wechsel des Entladungsgases. Zur Beseitigung der Cyanbanden wäre es nicht notwendig, den Stickstoff als Bildungspartner des Cyans aus der Entladungsatmosphäre zu verdrängen; denn durch Verwendung von Silber als Material für die Trägerelektroden kann dieser Zweck ebensogut erreicht werden. Bei der Änderung des Entladungsgases werden vielmehr eine Reihe anderer Effekte beobachtet, die für die Emissionsspektralanalyse von Wichtigkeit sind und deren Studium daher im folgenden näher erörtert werden soll.

Einige dieser Beobachtungen, wie z. B. die Abhängigkeit eines Intensitätsverhältnisses vom Entladungsgas, sind schon seit geraumer Zeit bekannt. So ist in Abb. 1 die Abfunkkurve für Silicium im Eisen einmal in Luft und dann in Stickstoff wiedergegeben¹. Diese Abbildung zeigt, daß der Endwert für das untersuchte Intensitätsverhältnis durchaus von der Art des Entladungsgases abhängig ist, wobei es zunächst völlig offen bleibt, ob die Ursache für die Veränderung in Anregungs- oder Verdampfungsvorgängen oder gar auf unterschiedlichen Diffusionsvorgängen des Siliciums aus dem Metallgefüge während des Materialabbaues beruht.

In anderer Richtung sind inzwischen durch *Vallée* und *Adelstein*² eine Reihe von Untersuchungen besonders auf dem Gebiet der Edelgase angestellt worden, die die Auswirkungen der Variationen des Entladungsgases auf die Linienintensität zum Thema hatten.

Die im folgenden mitgeteilten Versuche wurden in Zusammenarbeit mit der Forschungsstelle für Geochemie an der Technischen Hochschule

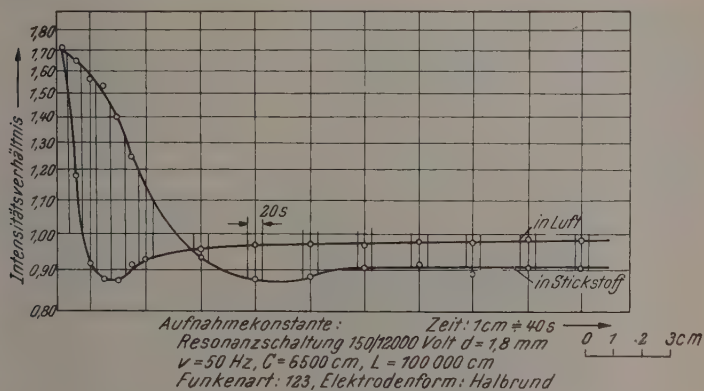


Abb. 1. Abfunkkurve von 0,8% Si in Fe, aufgenommen in Luft und in Stickstoff.

München unter Mitwirkung von Herrn Prof. Hegemann, Frau v. Sybel und Herrn Kostyra durchgeführt. Das Ziel dieser Arbeiten war, den

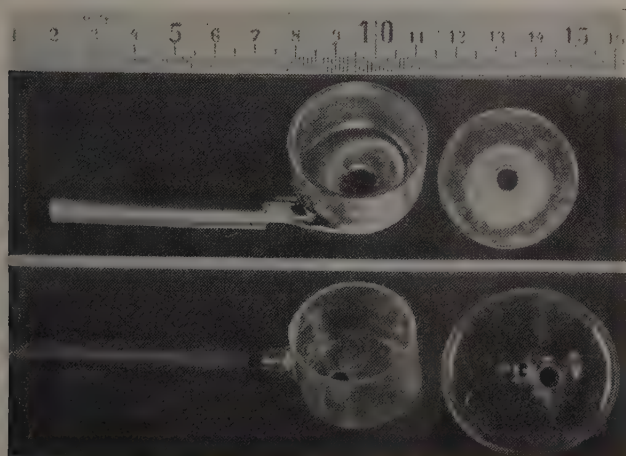


Abb. 2. Schutzgasküvette mit tangentialer (oben) und radialer Gaszuführung (unten).

Zusammenhang zwischen dem Entladungsgas und dem Materialabbau, der Temperatur der Entladung, der Stärke des Untergrundes und die Beseitigung störender Emissionsbanden zu klären.

Solche Versuche müssen naturgemäß in einem abgeschlossenen Gefäß, etwa in der Art, wie das schon früher von Pfeilsticker³ gemacht wurde, durchgeführt werden.

Um ein schnelles Arbeiten zu gewährleisten, wurde auf die Gasdichtheit des Entladungsgefäßes verzichtet und eine zweiteilige Quarzküvette geschaffen, die auf jedes normale Bogenstativ aufgesetzt werden

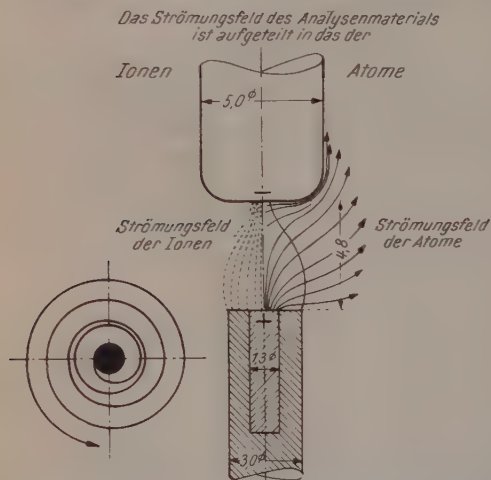


Abb. 3. Anregungsweg des Analysenmaterials mit (links) und ohne Schutzgasküvette (rechts).

küvette gemäß Abb. 3 wesentlich verlängert wird. Damit steht die Beobachtung im Einklang, daß die leichtflüchtigen Elemente im Schutzgasgefäß mit stärkerer Intensität erscheinen als im normalen Kohlebogen. Im Schutzgasgefäß bewegen sich die verdampften Atome auf langen Spiralbahnen durch den Entladungsraum, wobei das Zeitintegral der Anregung jedoch konstant zu bleiben scheint.

Abb. 4 zeigt die Anordnung der Küvette auf dem normalen Zeiss'schen Bogenstativ. Durch den Gasstrom wird der Deckel in Rotation gehalten und gibt somit ein Maß für die Strömungsgeschwindigkeit, die natürlich, z. B. unter Verwendung eines Rotameters, noch genauer eingehalten werden kann. Die Anwendung der Küvette bei dem großen Steinheil-Spektrographen, und zwar unter Verwendung von Luft, Argon und reinem Sauerstoff zeigt Abb. 5*.

* Diese Aufnahme verdanke ich Herrn Prof. Preuß von der Firma Steinheil, München.

kann (Abb. 2). Die Küvette kann entweder mit radialer oder tangentialer Gasführung eingerichtet werden. Die beiden Kohleelektroden werden durch entsprechende Öffnungen im zylindrischen Gefäß sowie in dem flachen kreisrunden Deckel, der während der Analyse rotieren kann, durchgeführt.

Durch diese Rotation des Entladungsgases wird gegenüber der bisherigen Arbeitsweise eine erhebliche Änderung vorgenommen insofern, als der „Anregungsweg“ des Analysenmaterials bei Verwendung der Schutzgas-

Diese Aufnahme läßt erkennen, daß die Cyanbanden im Wellenlängenbereich von 3500 bis 4500 Å vollständig beseitigt werden können. Sie zeigt weiter — was an sich bekannt ist —, daß die schwerflüchtigen Elemente in Argon viel schwächer kommen als in Luft und daß beim Brennen der Entladung in Sauerstoff die Intensität dieser schwerflüchtigen Elemente größenordnungsmäßig hinaufgesetzt wird.

Die Beseitigung der Cyanbanden in dem genannten Wellenlängenbereich ist besonders wichtig für die Kriminalistik, da die beiden Kaliumlinien bei 4044 und 4047 Å gerade durch starke Cyanbanden verdeckt werden. Diese Kaliumlinien geben bei der Untersuchung von Spuren von Pulverschmauch ein sicheres Kriterium für die Art des verwendeten Sprengstoffes.

Eine entsprechende Aufnahme im Ultraviolett, angefertigt mit dem Quarzspektrographen Q 24, zeigt Abb. 6. Dabei wurde Argon auf Stickstoffbeimengung unter-



Abb. 4. Schutzgasküvette im Zeiss'schen Bogenstativ.

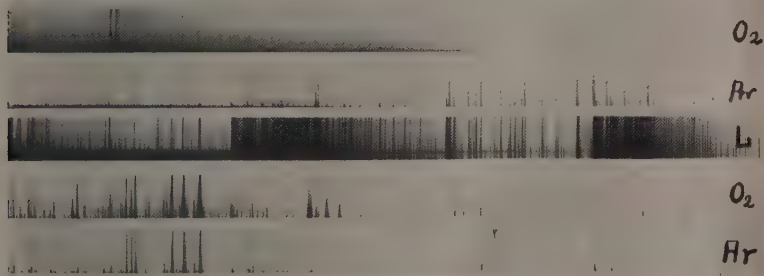


Abb. 5. Aufnahme des Wellenlängengebietes von 4500 (links) bis 3500 Å (rechts) in verschiedenen Gasen.

sucht. Handelsübliches Argon, das in der Schweißtechnik Verwendung findet*, läßt die Cyanbanden infolge seiner Verunreinigung mit 1 bis 2% Stickstoff nur mit sehr kleiner Intensität erscheinen. Diese Aufnahmen, die unter Verwendung reiner Kohleelektroden angefertigt wurden, zeigen weiterhin die interessante Tatsache, daß die Borlinien bei 2500 Å im Gegensatz zum Kohlenstoff im Entladungsgas Argon nicht angeregt werden. Bei einem geringen Sauerstoffzusatz zu Argon treten die Borlinien jedoch sofort in Erscheinung. Zur Erklärung dieser Tatsache kann man die Höhe der Anregungsspannung des Elementes Bor nicht heranziehen, da im reinen Argon

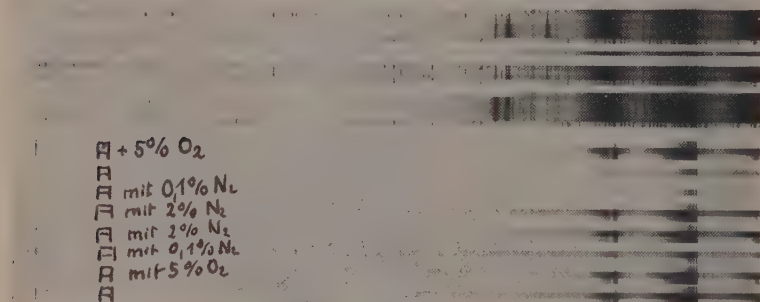


Abb. 6. Verschwinden der B-Linien bei 2500 Å (links) im Entladungsgas Argon.

diese Anregungsspannung sicher erreicht wird und bei Zusatz von Sauerstoff die Borlinien erst recht nicht auftreten dürften. Zur Erklärung bleibt weiterhin die sehr unwahrscheinliche Annahme, daß Bor in reinem Argon nicht verdampft, oder aber die Annahme einer Chemilumineszenzreaktion für das Auftreten der Borlinien. Ersteres ist deswegen unwahrscheinlich, weil nach langem Abbrennen von borhaltiger Spektralkohle keine Anreicherung von Bor auf der Kohleoberfläche gefunden werden konnte. Dagegen wird die Wirksamkeit chemischer Vorgänge bei der Lichtemission im Bogen besonders wahrscheinlich gemacht durch die der Abb. 7 zu entnehmenden Beobachtungen.

Diese Spektren wurden zur Bestimmung der Bogentemperatur nach *Ornstein* und *Brinkmann*⁴ in Anlehnung an eine Arbeit von *Hegemann* und *Leybold*⁵ mit Magnesium als spektroskopisches Thermometer in den verschiedenen Entladungsgasen aufgenommen. Abb. 7 zeigt die Sonderstellung von Wasserstoff und wasserstoffhaltigen Gasen. Während in allen wasserstofffreien Gasen sowohl das Element Bor als auch das Element Calcium deutlich in Erscheinung tritt, fehlen in wasserstoff-

* Sogenanntes Schweißargon der Firma Linde, München.

haltiger Atmosphäre Linien dieser Elemente vollkommen. Auch die kräftigste Linie des Thermometerelementes Magnesium bei 2851 Å fehlt in Wasserstoff völlig. Dieser Sachverhalt kann nicht allein durch die

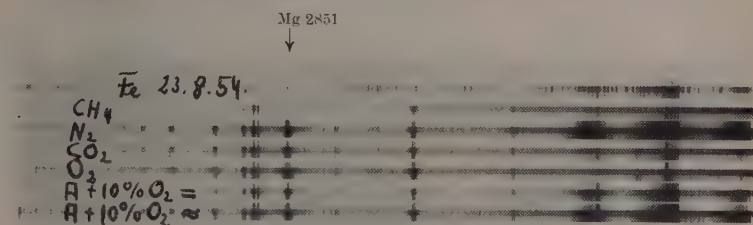


Abb. 7. Ausfall der B-Linien und der Linie Mg 2851 Å in H-haltigen Entladungsgasen.

extrem hohe Temperatur des Wasserstoffbogens, die hier bei 7500° K gefunden wurde, erklärt werden, da dann auch das Element Kohlenstoff nicht zur Emission kommen dürfte. Dieser augenfällige Sachverhalt kann eventuell auch zur Erklärung der Gegenläufigkeit von Abfunktur-

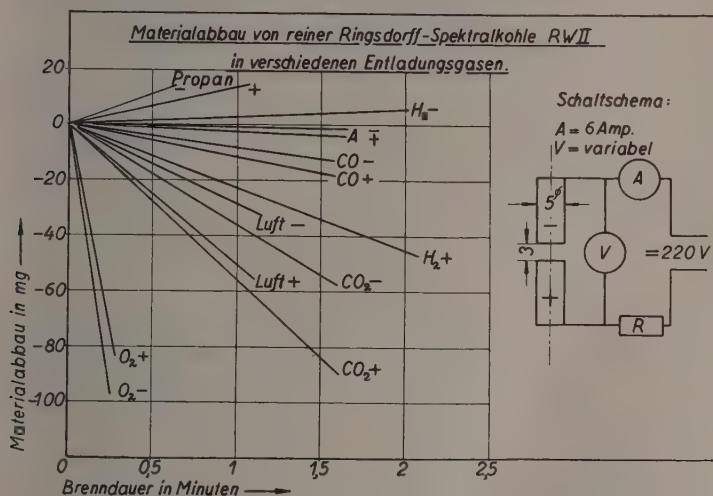


Abb. 8. Materialabbau von reiner Elektrodenkohle in verschiedenen Gasen.

kurven bei Bogen- und Funkenlinien eines Elementes dienen, wie sie von Kaiser⁶ erwähnt wurden. Das Wirken chemischer Reaktionen wird durch diese Beobachtungen sehr wahrscheinlich gemacht.

Zur exakten Erfassung der möglichen Vorgänge wurden die im folgenden wiedergegebenen Messungen an dem denkbar einfachsten

System: reine Spektralkohle in reinen Entladungsgasen bzw. deren Gemische durch Messung des Materialabbaues in mg/min im Zusammenhang mit den elektrischen Daten der Bogenentladung durchgeführt. Sowohl die Anodenkohle wie auch die kathodisch geschaltete Kohle wurden gesondert gewogen. In Abb. 8 ist gezeigt, daß das Elektroden-gewicht in den meisten Entladungsgasen abnimmt, und zwar, wie das auf Grund der durch die elektrische Entladung bedingten Temperatur-verhältnisse zu erwarten ist, nimmt die als Anode geschaltete untere

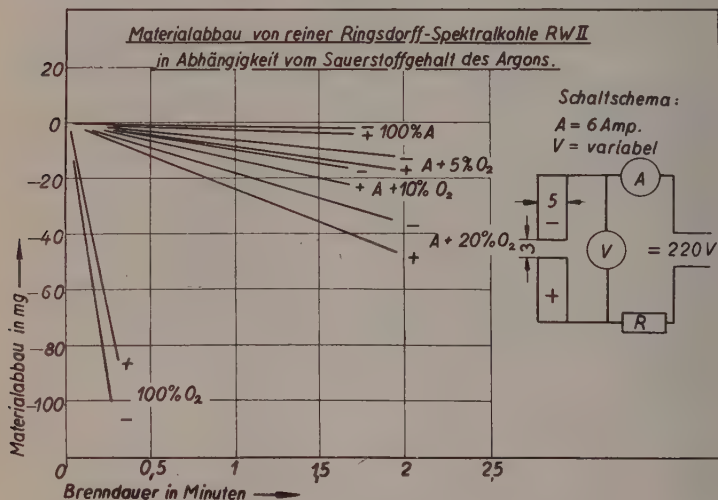


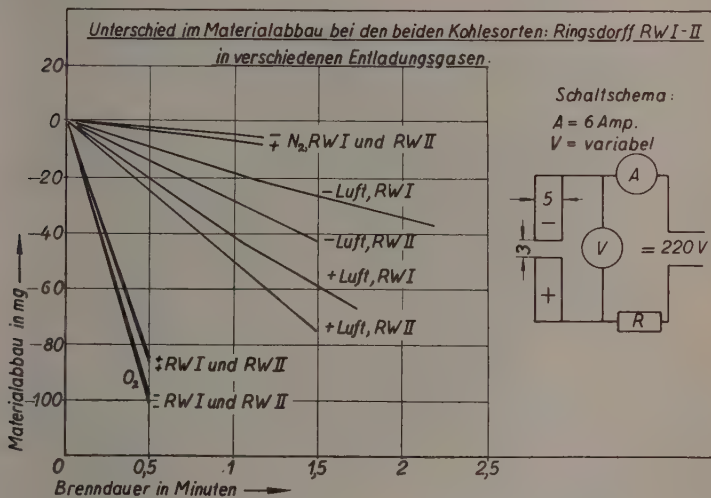
Abb. 9. Materialabbau in Argon bei verschiedenen Sauerstoffzusätzen.

Kohle stärker ab als die Gegenelektrode. Bei Sauerstoff als Entladungsgas ist die Gewichtsabnahme naturgemäß am stärksten. Durch das Vorherrschen der Reaktionswärme gegenüber der elektrischen Energie wird hier die obere kathodisch geschaltete Kohle unter Umständen stärker abgebaut als die untere Elektrode. Am wenigsten stark ist die Gewichtsabnahme der Elektroden naturgemäß bei den Edelgasen, deren Vertreter Argon hier für die Untersuchungen verwendet worden ist. Bei Wasserstoff und wasserstoffhaltigen Molekülen, z. B. Propan, zeigt sich im Gegensatz zu allen übrigen Gasen sogar eine Zunahme des Elektroden-gewichtes. Wahrscheinlich bilden sich an und in der Elektrodenkohle schwere Kohlenwasserstoffe.

Für die Praxis wichtig ist der Hinweis, daß ein Zusatz von Sauerstoff zu Argon den Materialabbau genauestens zu regulieren erlaubt. Abb. 9 zeigt den Einfluß verschiedener Sauerstoffzusätze im Argon. Durch die

Tatsache des nur geringen Abbaues der Kohleelektroden in Edelgasatmosphäre wird die dominierende Stellung, den die chemische Reaktion im Abbau des Analysenmaterials einnimmt, deutlich dokumentiert.

Natürlich tritt auch der im Verlauf der vorausgehenden Vorträge des öfteren erwähnte Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit der RW I (Graphit) und RW II (Retortenkohle) bei derartigen Messungen in Erscheinung (Abb. 10). Dieser durch die Wärmeleitfähigkeit des Elektrodenmaterials bedingte Unterschied tritt besonders deutlich hervor in



Luft, wo die entwickelte elektrische Energie noch vergleichbar mit der chemischen Reaktionsenergie bei der Verbrennung des Elektrodenmaterials ist. Gering wird dieser Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit sowohl bei den reaktionsträgen Gasen wie Stickstoff und Argon als auch bei Gasen mit extrem hoher Reaktionsenergie wie z. B. Sauerstoff.

Eine ebenfalls für die Praxis wichtige Folgerung besteht in der Beobachtung, daß ein Wechselstrombogen, der mit reinen Kohleelektroden und normalen Stromstärken bekanntlich nicht gebrannt werden kann, in einem Argon-Sauerstoff-Gemisch bis herunter zu 4 Amp. brennt.

Der Materialabbau der beiden Elektroden sowie die Brennspannungen in Abhängigkeit von der Stromstärke sind aus Abb. 11 ersichtlich. Dabei ist der Abbau der oberen Kohle aus thermischen Gründen verständlicherweise stärker als der Abbau der unteren Kohle. Die mittlere

Brennspannung eines derartigen Bogens ist nahezu doppelt so hoch als bei einem entsprechenden Gleichstrombogen in Argon-Sauerstoff.

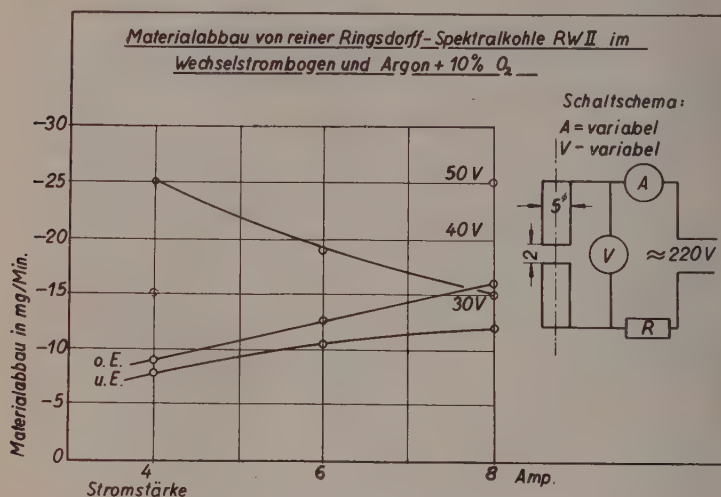


Abb. 11. Wechselstrombogen von reinen Kohleelektroden in Argon.

Die in der Tabelle 1 zusammengefaßten Messungen erbringen den eindeutigen Beweis dafür, daß für den Materialabbau als Hauptfaktor erstens *nicht* die im Bogen freigemachte elektrische Energie und zweitens *nicht* die im Bogen herrschende Temperatur, sondern mit überwiegendem Gewicht die Reaktionsfähigkeit des Entladungsgases mit dem Elektrodenmaterial entscheidend ist. So zeigt Stickstoff mit seinem hohen Umsatz an elektrischer Energie von 282 Watt und Kohlendioxyd mit seiner hohen Bogentemperatur von 7300° K viel geringere Werte des Materialabbaues als etwa das Entladungsgas Sauerstoff.

Tabelle 1.

Entladungsgas	Mittlerer Materialabbau mg/Min.	Strom Amp.	Spannung Volt	El. Energie Watt	Mittlere Temperatur ° Kelvin
Luft	40	6	52	312	5200
N ₂	7	6	47	282	6100
O ₂	360	6	46	276	4400
H ₂ , CH ₄	15	6	60	360	7500
A	2	6	16	90	7000
A + 10% O ₂	12	6	38	?	5500
CO ₂	70	6	30	180	7300
He	2	6	30	180	?

Diese an reinsten Kohleelektroden gewonnenen Erfahrungen werden nun zunächst für das Studium der verschiedenen Reinsysteme verwertet. Diese Arbeiten sind noch in Entwicklung. Eine methodisch interessante Möglichkeit soll am Beispiel des Bleidioxids demonstriert werden (Abb. 12). Bei diesen Messungen des Verlaufs der Brennspannung und der Linienintensitäten wurden während des Abbrandes des Analysenmaterials in entsprechenden Zeitabständen Röntgendurchleuchtungen der Bogenstrecke vorgenommen. Die entsprechenden Röntgenaufnahmen sind unter dem jeweiligen Zeitmoment angebracht. Die Abb. 12 zeigt deutlich

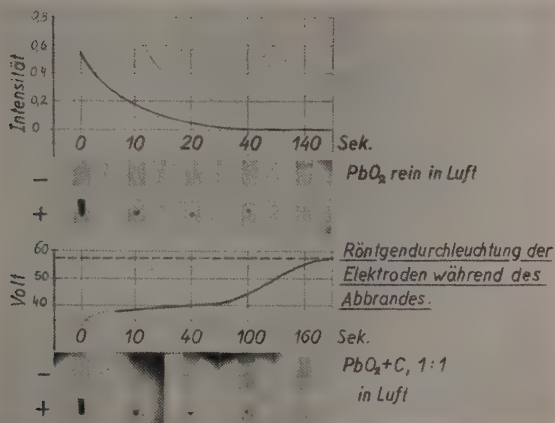


Abb. 12. Durchleuchtung der Elektroden während des Abbrandes in Luft.

das Füllmaterial in der Trägerkohle und seine zeitliche Abnahme. Die Umrisse der Trägerkohlen sind durch Punktierung hervorgehoben. Das reine Bleidioxid wird im Kohle-Luftbogen zu metallischem Blei reduziert, während die auf Grund des *Mannkopffs*chen Verdünnungsprinzips erstellte Mischung $\text{PbO}_2 + \text{C}$ im Verhältnis 1:1 nicht reduziert wird, was sich durch Prüfung des Analysenmaterials am Ende des Abbrandes mittels einer *Debye-Scherrer*-Aufnahme zeigen läßt. Man erkennt jedoch im ersten Fall auch direkt aus der Röntgenaufnahme das unter dem Einfluß der Oberflächenspannung geformte Bleikügelchen, während im anderen Falle die Mischung $\text{PbO}_2 + \text{C}$ kontinuierlich abgebaut wird und die Bogenentladung nicht an einer Metalloberfläche ansetzt. Abb. 12 zeigt weiterhin die für den Spektralanalytiker wichtige Tatsache, daß Blei verdampfen kann, ohne daß es an der Stromleitung wesentlich teilnimmt. Die Aufnahme zeigt auch, daß die Mischung $\text{PbO}_2 + \text{C}$ längere Zeit zum Abbrand benötigt als das reine Bleidioxid. Sie zeigt

weiter, daß das leichtflüchtige Element Blei nur dadurch so kräftig mittels seiner Spektrallinien in den ersten 20 Sekunden des Abbrandes in Erscheinung tritt, weil die Entladung direkt an dem Analysenmaterial ansetzt. Entsprechend zeigt Abb. 13 den Abbrand in Kohlendioxyd und Argon. Die Abbrandzeit in Kohlendioxyd ist gegenüber Luft noch erheblich verlängert und in Argon tritt der Abbrand kaum in Erscheinung. Der Spannungsabfall zu Beginn des Argonabbrandes ist gegenläufig zu dem Spannungsanstieg im Falle von Kohlendioxyd als Entladungsgas.

Eine Anwendung dieser Erkenntnisse über den Materialabbau in den verschiedenen Entladungsgasen zeigt Abb. 14 bei der kriminalistisch

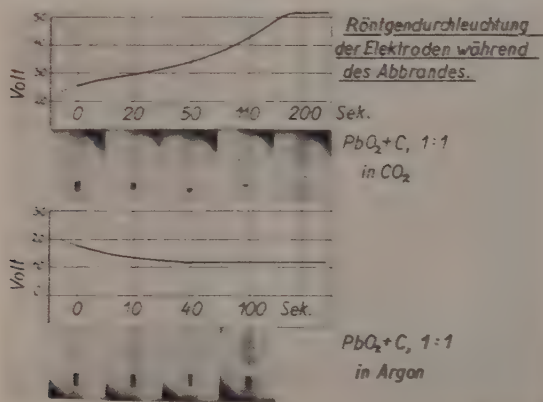


Abb. 13. Durchleuchtung der Elektroden während des Abbrandes in CO_2 und A.

interessanten Spurenanalyse von Arsen in Vergiftungsfällen. Die Eichkurven für Arsen in Kohlenstoff verlaufen in der reaktionsfreudigen Entladungsatmosphäre Luft mit geringster Neigung, während im reaktions-trägen Stickstoff die Neigung der Eichkurve merklich größer ist und in dem nichtreagierenden Argon bei gleichzeitiger Abnahme der Empfindlichkeit am steilsten verläuft.

Die gefundene starke Empfindlichkeit der Linienintensität gegenüber Wasserstoff legt es nahe, auch bei Funkenentladungen den Einfluß von Wasserstoff, und zwar in Form von Wasserdampf zu untersuchen. Abb. 15 zeigt den Zusammenhang des Intensitätsverhältnisses Si 2516 zu Fe 2617 mit der Feuchtigkeit des Entladungsgases*. Das Intensitätsverhältnis Si : Fe wurde unter sonst gleichen Verhältnissen einmal in mit Calciumchlorid getrocknetem und dann in bei 18°C mit Wasserdampf

* Diese Messung wurde zusammen mit Herrn Pfund am Physikalisch-Chemischen Institut (Vorstand Prof. Dr. Scheibe) der Technischen Hochschule München durchgeführt.

gesättigtem Entladungsgas, und zwar Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd, Argon und Wasserstoff aufgenommen (Abb. 15).

Für Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure ist der Einfluß der Feuchtigkeit, den wir aus der extremen Sonderstellung des Wasserstoffs durchaus verstehen können, deutlich, wenn auch gering. In Argon macht der Einfluß der Feuchtigkeit 30% vom Intensitätsverhältnis aus und muß auch bei weniger genauen Analysenverfahren berücksichtigt werden. In feuchtem Wasserstoff konnte mangels Vorhandenseins genügend intensiver Spektrallinien das Intensitätsverhältnis Silicium zu Eisen nicht bestimmt werden. Theoretisch dürfte ein Feuchtigkeitseinfluß auf dieses Intensitätsverhältnis bei Wasserstoff nicht merklich sein.

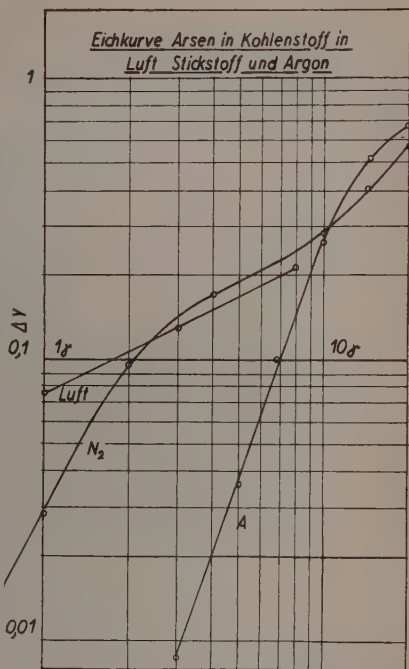


Abb. 14. Arsen-Eichkurven in Luft, Stickstoff und Argon.

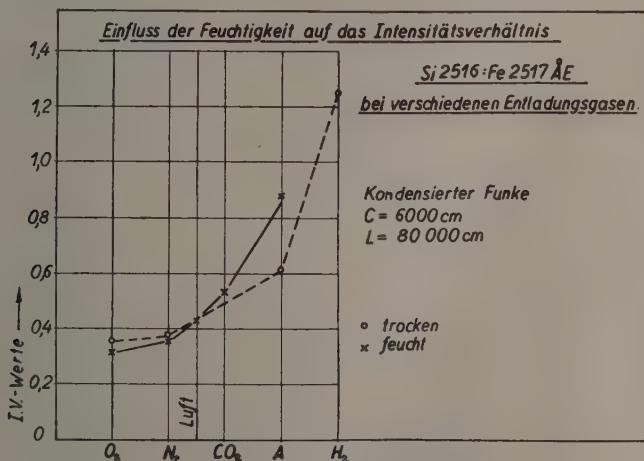


Abb. 15. Einfluß des Wasserdampfgehaltes der Entladungsgase bei der Funkenanalyse.

Versucht man, die auf das Einzelatom bezogene Leuchtintensität einer emittierten Lichtfrequenz in Beziehung zu bringen zu den „Umwelteinflüssen“, so erhält man folgende Gliederung:

Linienintensität/Atom	—	1. Atomkonstante (Anregungsspannung, Reabsorption)
		2. Thermische Stöße (Anregungs-Lösch-Stöße)
		3. Stromleuchten (Elektronenstöße, Rekombination)
		4. Reaktionsleuchten (Chemilumineszenz, Verbindungsbildung)
		5. Anregungsweg (Elektrodenform)
		6. Strömungsgeschwindigkeit (Verdampfbarkeit, Temperatur)

Neben den bekannten Einflüssen der Atomeigenschaften, den thermischen und elektrotechnischen Verhältnissen, wird man in den Kreis der Betrachtungen zur sinnvollen Ordnung der überaus zahlreichen Einzelbeobachtungen auf spektroskopischem Gebiete besonders die aus den chemischen Reaktionen erwachsenden Möglichkeiten und auch geometrisch-strömungsdynamische Faktoren heranziehen müssen.

Abschließend möchte ich die von *Kaiser*⁶ geschilderte Situation des Ignoramus bezüglich des Funkens unterstreichen, hoffe aber, daß durch das eingehende Studium besonders der sich im Bogen abspielenden Vorgänge eine auch für die Praxis segensreiche Weiterentwicklung erfolgt, und möchte schließen mit der Frage: Warum soll es dem spektralanalytisch forschenden Wissenschaftler leichter gemacht werden, auf seinem Arbeitsgebiet zu exakten Analyseergebnissen zu gelangen, als dem durch eine Unzahl von Einzelerfahrungen hartgeprüften analytisch arbeitenden Chemiker?

Für die Unterstützung zur Durchführung der experimentellen Untersuchungen darf ich dem „Fonds für Chemie“ und den Ringsdorff-Werken auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen.

Zusammenfassung.

Um mit einem normalen Bogenstativ ohne erhebliche Verzögerungen mit Kohleelektroden in einem Fremdgas arbeiten zu können, wird eine Quarzküvette angegeben, die für alle stickstofffreien Entladungsgase eine Beseitigung der Cyanbanden erreichen läßt. Es wurde eine starke Abhängigkeit der Spektrallinienintensität einzelner Elemente von dem Entladungsgas, insbesondere von Wasserstoffzusätzen gefunden, was auf den wesentlichen Beitrag von chemischen Reaktionen bei der Lichtemission hinweist. Der Einfluß der Luftfeuchtigkeit muß beim Arbeiten mit einer Funkenentladung entweder berücksichtigt oder eliminiert werden, um genaue Analysenwerte zu erzielen. Der Materialabbau im

Kohlebogen hängt allein von der chemischen Reaktionsfähigkeit des Entladungsgases bzw. der Elemente dieses Entladungsgases und nicht von der in Wärme umgesetzten elektrischen Energie ab. Es wurde gefunden, daß ein Wechselstrombogen auch mit reinster Kohle in Argon + 10% Sauerstoff mit einer Stromstärke von mehr als 4 Amp. gebrannt werden kann.

Summary.

In order to work in a foreign gas with a normal support without significant delays when using carbon electrodes, it is possible to use the quartz cell described here. This avoids all cyanogen bands when working with nitrogen-free discharge gases. It was found that there is a strong dependence of the intensity of the spectral lines of various elements on the discharge gas, particularly of hydrogen additives. This points to a significant contribution of chemical reactions during the emission. The influence of the atmospheric moisture must be either eliminated or taken into account if accurate results are desired when working with a spark discharge. The material disintegration in the carbon arc depends entirely on the chemical reactivity of the discharge gas or of the elements of this discharge gas and not on the electrical energy transformed into heat. It was found that an alternating current arc can be burned in argon plus 10% oxygen, even though purest carbon is used, provided the current strength is more than 4 amperes.

Résumé.

Afin de pouvoir utiliser un support d'arc habituel sans transformation trop importante, pour faire éclater un arc dans un gaz quelconque, on a construit un petit récipient en quartz qui permet de réaliser les décharges dans un gaz exempt d'azote, ce qui entraîne la suppression des bandes du cyanogène. L'intensité des raies d'un élément dépend beaucoup de la nature du gaz dans lequel se produit la décharge, particulièrement dans le cas de combinaisons hydrogénées ce qui révèle une relation essentielle entre les réactions chimiques et l'émission lumineuse. Lorsqu'on utilise la décharge par étincelles au cours d'un travail d'analyse de précision, on doit prendre en considération l'influence de l'humidité de l'air ou l'éliminer. La destruction d'une substance dans l'arc entre électrodes de carbone dépend seulement des possibilités de réaction du gaz présent dans la décharge, c'est-à-dire des éléments de ce gaz et non du dégagement de chaleur correspondant à l'énergie électrique mise en jeu. On a trouvé qu'un arc à courant continu entre électrodes de carbone pur peut fonctionner dans l'argon additionné de 10% d'oxygène avec un courant d'intensité au plus égale à 4 ampères.

Literatur.

- ¹ G. Scheibe und A. Schöntag, Arch. Eisenhüttenwes. 8, 533 (1934/35).
- ² B. L. Vallée und S. J. Adelstein, J. Opt. Soc. Amer. 5, 295 (1952).
- ³ K. Pfeilsticker, Spectrochim. Acta 1, 424 (1940).
- ⁴ L. S. Ornstein und H. Brinkmann, Physica 1, 797 (1934); J. A. Smit, Physica 12, 683 (1946).
- ⁵ F. Hegemann und C. v. Sybel, Z. wiss. Photogr., im Druck.
- ⁶ H. Kaiser und F. Rosendahl, Mikrochim. Acta [Wien] 1955, 265.

Breda-Istituto di Ricerche Scientifiche Applicate all'Industria, Milano, Italien.

Über die Möglichkeit der Ausrichtung der Schwärzungskurve.

Von

Bartolomeo Morello.

Mit 13 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. Januar 1955.)

Die Kenntnis der Form der durch $D = f(\log I)$ gegebenen Schwärzungskurve ist die Voraussetzung für jede genaue spektrographische Methode^{1,2} und kann auf verschiedene Art erhalten werden³⁻⁹, wie z. B. mittels einer Gruppe homogener Fe(II)-Linien, eine Methode, die a. a. O. kritisch besprochen wurde¹⁰. Wegen seiner Einfachheit und Schnelligkeit wird dieses System im Laboratorium des Breda-Instituts laufend verwendet.

Die Schwierigkeit beim Zeichnen wie bei der Benützung dieses Diagramms, besonders bei den Bestimmungen niedriger Konzentrationen, ist dadurch bedingt, daß ein Teil der Kurve, und zwar vom Schwellenwert D_f abwärts, gekrümmt ist.

Es wurde nun angestrebt, eine Funktion zu ermitteln, die die Ausrichtung der Schwärzungskurve ermöglicht und somit ihre praktische Benützung erleichtert^{11,12}.

In dieser Arbeit sollen die bestehenden Möglichkeiten¹⁰ untersucht werden, um ein geradliniges Diagramm aus der Kenntnis der analytischen Gleichung des gekrümmten Teils der Kurve zu zeichnen.

Gekrümmter Teil der Schwärzungskurve.

Auf experimentellem Wege hat sich erwiesen, daß der gekrümmte Teil der Schwärzungskurve mit folgender Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$D_e = K_1 (\log I_e - \log I_f)^2 + K_2 (\log I_e - \log I_f) + D_f, \quad (1)$$

wobei D_e und I_e die Schwärzung und die Intensität eines beliebigen Punktes der Kurve, D_f und $\log I_f$ die Koordinaten des *Schwellenwertes*

und K_1 und K_2 zwei Konstanten, die nur von der Emulsion abhängig sind, bedeuten.

In der ersten Tabelle sind die Koeffizienten K für Platten verschiedener Typen und Hersteller gezeigt.

Tabelle 1. Koeffizienten der Gleichung des Durchhanges.

Plattentyp	Emulsion Nr.	Platte Nr.	Dia- gramm Nr.	K_1	K_2	D_f (mittel)
Ilford T. F. H. T.	7197 <i>D</i>	7	41	0,4531	0,93125	0,5
	7298 <i>C</i>	16	51			
	7371 <i>B</i>	11	11			
	7379 <i>A</i>	9	9			
Ferrania	7699	5	48	0,5375	1,1025	0,6
Fotomecc. Normali	7787	4	21	0,4033	0,9289	0,6
Ferrania	33912	4	54	0,5187	0,965	0,5
Otocrom. Speciali						
Gevaert Scientia 23 D 56	50348 <i>E</i>	3	18	0,675	1,1525	0,5
Kodak B 10	Sv 14 M	3	18	0,7437	1,295	0,6

In der vorliegenden Arbeit wurden die Untersuchungen ausschließlich mit Ilford-Platten T. F. H. T. ausgeführt, deren Koeffizienten eine sehr gute Konstanz zeigen. Das schließt aber nicht aus, daß die erhaltenen Ergebnisse — nach geeigneter Kontrolle und Abänderung — auch bei anderen Plattentypen angewandt werden können. Es ist zu bemerken, daß sieben der geprüften Platten in einem anderen Laboratorium (mit Hilger-Spektrograph E 492) und die restlichen 34 Stück in unserem Laboratorium (mit Zeiss-Spektrograph Q 24) unter gleichen Arbeitsbedingungen aufgenommen wurden*.

Die erste Abb. zeigt die charakteristischen Kurven je eines Plattentyps, sowie die auf graphischem Wege** erhaltenen abgeleiteten Kurven. Der geradlinige Verlauf dieser abgeleiteten Kurven ermöglicht die Aufzeichnung des gekrümmten Teils der Schwärzungskurve (Durchhang) mittels einer Gleichung zweiten Grades.

Die Gl. (1) für Ilford-Platten T. F. H. T. lautet:

$$D_e = 0,4531 (\log I_e - \log I_f)^2 + 0,93125 (\log I_e - \log I_f) + D_f. \quad (2)$$

* Nach Beendigung dieser Arbeit wurde die Gültigkeit der Gleichung von Ilford T. F. H. T.-Platten auch für drei andere Emulsionen (7389 C - 7439 E — 7460 D) an 180 Platten kontrolliert.

** Die Ableitung der Kurve wurde mit dem vom Gallone¹³ beschriebenen Ableitungsprisma durchgeführt.

Für Ilford-Platten ist die obige Gleichung statistisch keine Funktion von γ ; zumindest für die Werte zwischen 0,90 und ca. 1,20. In der Tat entspricht der Fehler in der Bestimmung der Intensitätsverhältnisse bei Verwendung einer mittleren Kurve für alle Platten gleicher Typen

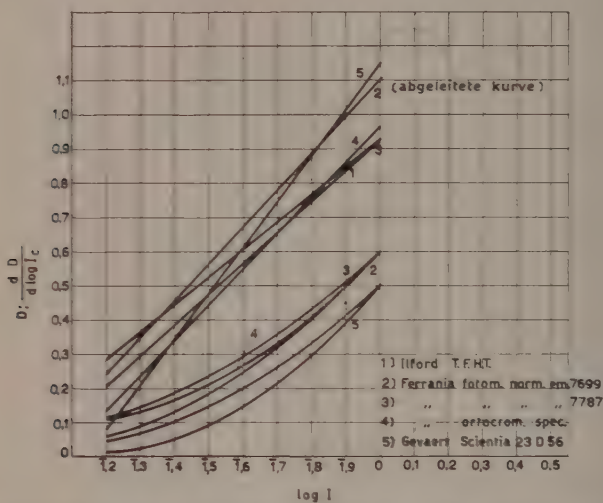


Abb. 1. Durchgang der Schwärzungskurve und abgeleitete Kurve für verschiedene Plattentypen.

demjenigen, den man im geradlinigen Teil der Schwärzungskurve hat. Dies wurde in einer vorhergegangenen Arbeit bereits erwiesen und veröffentlicht.

Zum Beweis wurden für beide verwendeten Apparaturen die Verteilungsdiagramme der Streuungen¹⁴ für die auf dem Durchgang der Schwärzungskurve Mittelwertskurve liegenden Punkte gezeichnet. In diesem Verteilungsdiagramme (Abb. 2) sind die σ_{tot} -Fehlerhäufigkeiten in Funktion der Streuung $\Delta \log I$ der Meßpunkte von der Mittelwertskurve ersichtlich.

Tabelle 2. Mittlere quadratische Fehler für Punkte, die auf einer mittleren Kurve und auf dem geradlinigen Teil des Schwärzungsdiagramms liegen (Ilford-Platten T. F. H. T.).

Hilger-Apparatur		Zeiss-Apparatur	
σ_{tot} , Gerade (187 Messungen)	σ_{tot} , mittlere Kurve (155 Messungen)	σ_{tot} , Gerade (261 Messungen)	σ_{tot} , mittlere Kurve (138 Messungen)
0.00524	0.0081	0.0106	0.0117

Die Regelmäßigkeit der Verteilung bei dieser Aufzeichnung wird durch die Zugehörigkeit der Meßpunkte zu der gleichen Geraden, deren Neigung eine Funktion des mittleren quadratischen Fehlers ist, bewiesen.

In der zweiten Tabelle wurden für beide Apparaturen die mittleren quadratischen Fehler für die Punkte, die auf der Mittelwertkurve, sowie für die Punkte, die auf dem geradlinigen Teil der Schwärzungskurve liegen¹⁰, aufgezeichnet.

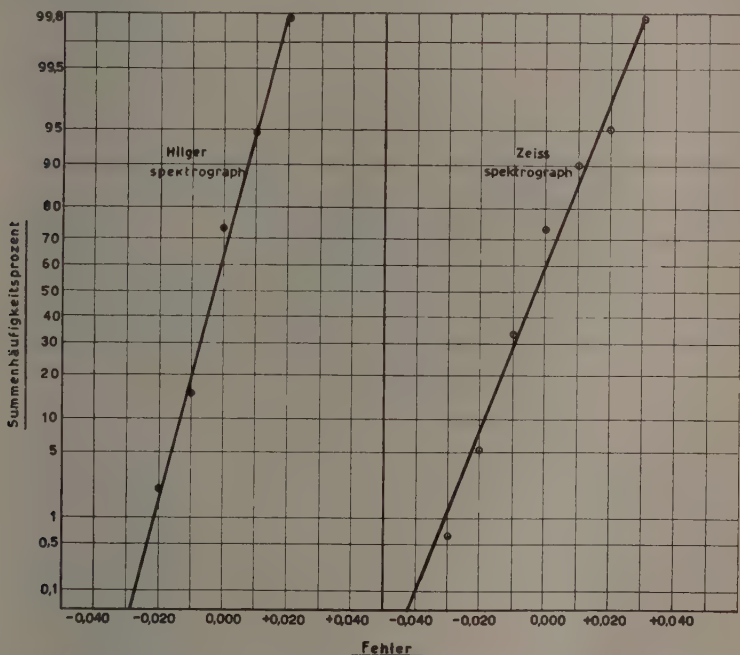


Abb. 2. Verteilungsdiagramm der Streuungen für die auf dem Durchgang (Mittelwertkurve) liegenden Punkte.

Die relativ größere Streuung der Punkte auf der Kurve hängt hauptsächlich von der geringeren Genauigkeit der durch Interpolation erhaltenen Werte der $\log I$ für niedrige Intensitäten ab*.

* Die Annahme einer mittleren Kurve für alle Platten ein und desselben Typus bedeutet, daß der Schwellenwert D_f für einen bestimmten Wert für γ , wie aus der abgeleiteten Kurve der Abb. 1 hervorgeht, für Ilford T. F. H. T.-Platten 0,93 beträgt. Für verschiedene γ -Werte würde man bei so definiertem D_f eine plötzliche Abweichung der Schwärzungskurve beobachten. Dies ist vom praktischen Standpunkt aus gesehen kein großer Mangel, obwohl es theoretisch einer Unterbrechung der Kontinuität des Diagramms entspricht. Überdies kann man wohl behaupten, daß die Art der Aufstellung der Eichkurve größere Schätzungsfehler mit sich bringt.

Die Größen $\log I_f$ und D_f sind Konstanten für jede Plattensorte; die Änderung von $\log I_f$ von einer Platte zu einer anderen wird auf

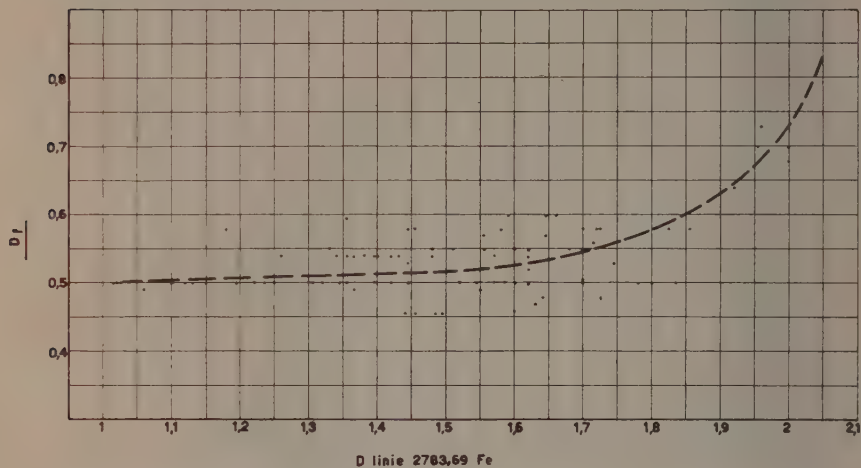


Abb. 3. Verhältnisse der Schwärzung der Linie Fe 2783,69 zur Schwärzung des Schwellenwertes D_f .

analytischem Wege durch die Differenz $\log I_c - \log I_f$ kompensiert; die Änderung von D_f verursacht dagegen eine Verschiebung der Kurve längs der Ordinate.

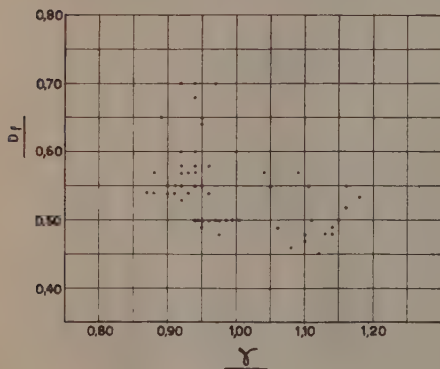


Abb. 4. Verhältnisse des Kontrastfaktors γ zur Schwärzung des Schwellenwertes D_f .

Es ist nicht möglich, einen allgemein gültigen Schluß bezüglich der Veränderung von D_f zu ziehen, da derartige Variationen sehr unregelmäßig auftreten; dies geht aus der Abb. 3 hervor, wo der Wert D_f in Abhängigkeit von der Schwärzung der als Bezugslinie verwendeten Linie 2783,69 aufgezeichnet wurde. Es scheint dagegen, daß keine Abhängigkeit von γ besteht, wie aus der Abb. 4 ersichtlich ist.

Die Variationen von D_f sowie diejenigen von γ sind wahrscheinlich durch Schwankungen im Entwicklungsprozeß bedingt.

Transformation in ein geradliniges Diagramm.

Wie anfangs schon angedeutet wurde, haben zahlreiche Forscher verschiedene Methoden zur Ausrichtung der Schwärzungskurve vorgeschlagen. *W. Seidel* hat gezeigt, daß man eine geradlinige Form der Schwärzungskurve erhalten kann, wenn die Schwärzung von *Hunter* und *Driffield* $D = \log A_0/A$ durch die Funktion $S = \log (A_0/A - 1)$ ersetzt wird*. Im allgemeinen ist diese Korrektur übertrieben, wenigstens was das mittlere Ultraviolett anlangt, und daraus ergibt sich eine entgegengesetzte Krümmung der Kurve.

Honerjäger-Sohm und *Kaiser*¹¹ haben die Funktion $P = \frac{D+S}{2}$ verwendet, die jedoch noch nicht zu einer vollständigen Ausrichtung führt; *Kaiser*¹² hat deshalb zur Errechnung der Funktion der Schwärzung Gleichungen ersten und zweiten Grades aufgestellt, mit denen eine fast totale Ausrichtung ermöglicht wurde. In der vorliegenden Arbeit wurde wegen ihrer leichteren praktischen Anwendung nur die Transformation in erster Näherung $P = l D + (1-l) S$ berücksichtigt**. In dieser Transformation ist die Konstante l gleich:

$$l = \frac{{}^a\Delta S - {}^b\Delta S}{{}^a\Delta D - {}^b\Delta D - ({}^a\Delta S - {}^b\Delta S)}.$$

Mit ${}^a\Delta D$ und ${}^b\Delta D$ werden die Differenzen in D der zwei Schwärzungen bezeichnet, die sich auf dem geraden Teil (Index a) bzw. auf dem gekrümmten Teil (Index b) der Schwärzungskurve befinden und zwischen denen das Verhältnis der Intensitäten konstant bleibt; mit ${}^a\Delta S$ und ${}^b\Delta S$ werden die entsprechenden in S dargestellten Größen bezeichnet.

Die Ausrichtung ist von der Wahl des Intensitätsverhältnisses und der Schwärzungswerte abhängig. *Kaiser* schlägt ein Intensitätsverhältnis von 0,1 bis 0,3 vor, während ${}^a\Delta D$ und ${}^b\Delta D$ zirka $D = 1$ und $D = 0,2$ sein sollten. Die für die Berechnung nützlichen Schwärzungswerte, bei den obengenannten Niveaus, wurden bei einem Intensitätsverhältnis von 0,2 aus der typischen Schwärzungskurve errechnet. Man erhielt $l = 0,55$, und auf dieser Basis wurde dann die Transformation ausgeführt.

* Mit A_0 und A werden die Galvanometerausschläge der unbelichteten bzw. der belichteten Platten, mit D die Schwärzung von *Hunter* und *Driffield*, mit S die transformierte Schwärzung von *Seidel* und mit P jene von *Kaiser* bezeichnet.

** Die Gleichung in zweiter Annäherung ist:

$$P = l D + (1-l) S + m f(D) (D - S).$$

Für die Berechnung wird auf das Original verwiesen.

Die Abb. 5 gibt die Ausgangskurve für Ilford-Platten T. F. H. T. wieder, sowie die entsprechende Kurve, die man durch die obengenannte Transformation erhält. In der Abb. 6, den auf graphischem Wege ab-

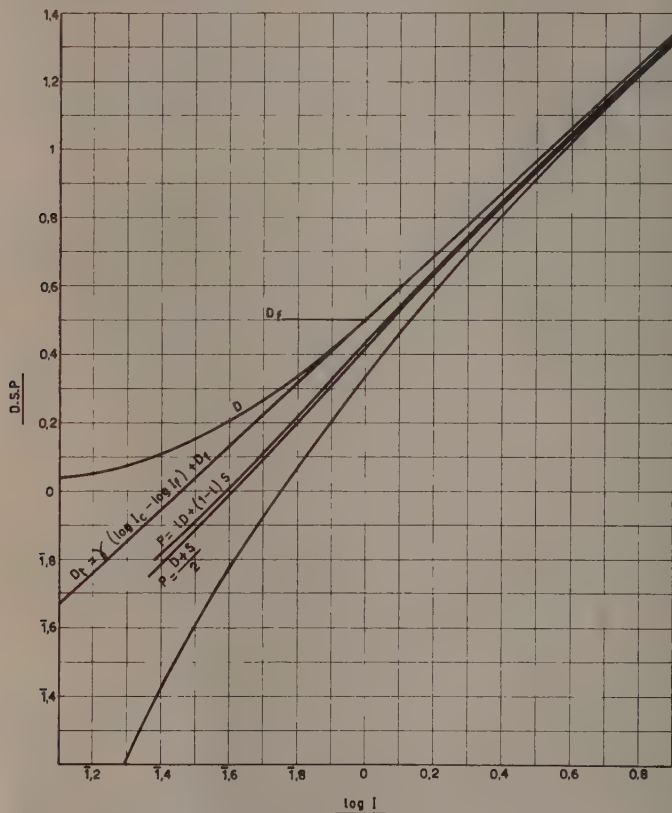


Abb. 5. Schwärzungskurve der Ilford-Platten T. F. H. T. in Funktion von D ; S ; $P = \frac{D+S}{2}$ und $P = l \cdot D + (1-l) S$.

geleiteten Kurven, bei denen $dx/d \log I$ eine Funktion von $\log I$ ist und mit x die Größen D , S bzw. P bezeichnet werden, wird der Mangel an Geradlinigkeit hervorgehoben.

Die Gleichung der Geraden, in die die Kurve transformiert werden soll, kann wie folgt formuliert werden:

$$D_t = \gamma (\log I_c - \log I_f) + D_f. \quad (3)$$

D_t ist jene Schwärzung auf der Geraden (transformierte Schwärzung),

die dem gegebenen $\log I_c$ (demselben der Gl. 1) entspricht und der ein gewisser Schwärzungswert D_c auf der Kurve entspricht.

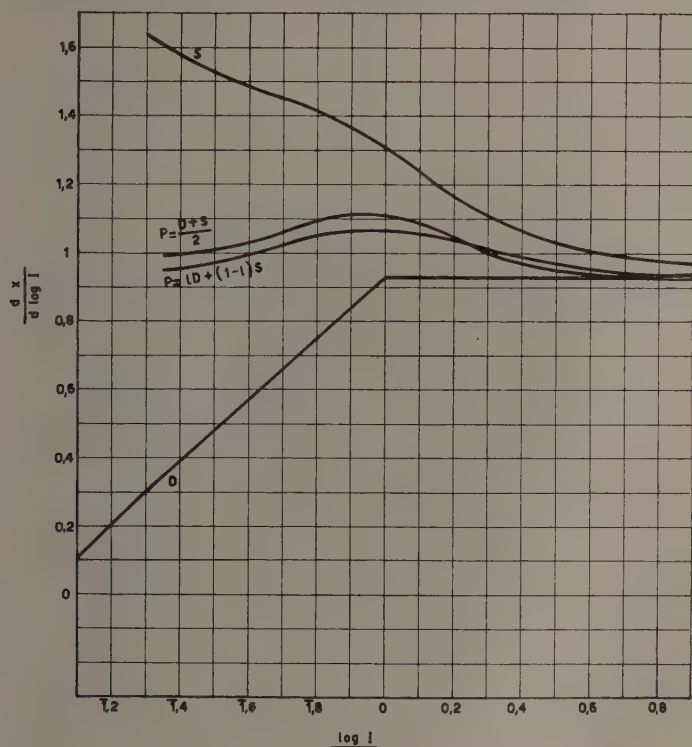


Abb. 6. Abgeleitete Kurven der in Abb. 5 wiedergegebenen Kurven.

Die Formeln (3) und (1) geben:

$$D_i = [\gamma - K' + \sqrt{K'' - K''' (D_f - D_c)}] + D_f. \quad (4)$$

Die Werte für K' , K'' und K''' für Platten verschiedenen Typus sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3. Koeffizienten der Gleichung für die Ausrichtung des Durchhanges der Schwärzungskurve.

Koeff.	Ilford T. F. H. T.	Ferrania Fotom. Norm. (Emul. 7799)	Ferrania Ortocrom. Speciali	Kodak B 10	Gevaert Scientia 23 D 56
K'	1,0277	1,0256	0,9302	0,8706	0,8537
K''	1,0561	1,0518	0,8653	0,7579	0,7288
K'''	2,207	1,8606	1,9275	1,3446	1,4795

Diese Formel ermöglicht es, transformierte Schwärzungen für ein gegebenes γ der Platte und der Ordinate D_f des Schwellenwertes zu errechnen. Bei Ilford T. F. H. T.-Platten wird die Gl. (4):

$$D_t = \gamma [-1,0277 + \sqrt{1,0561 - 2,207 (D_f - D_0)}] + D_f. \quad (5)$$

Wenn γ und D_f konstant wären, könnte man eine Skala transformierter Schwärzungen errechnen, jedoch sind D_f und γ

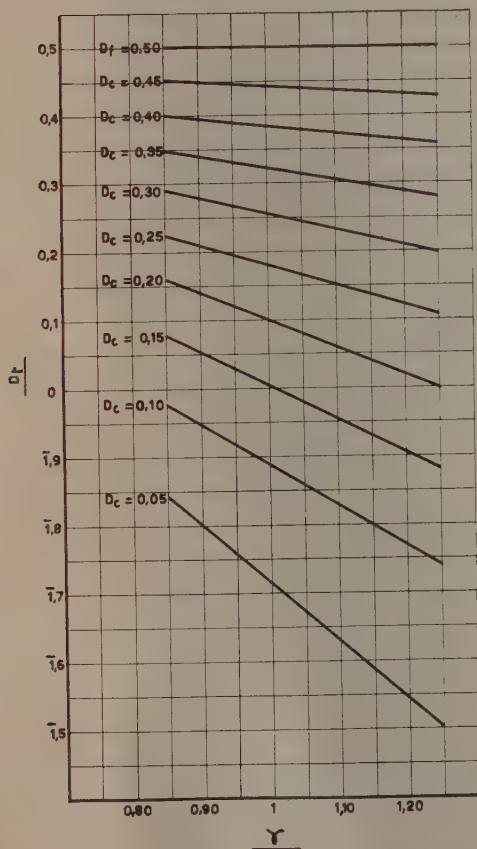


Abb. 7. Einfluß der Variationen von γ auf die Bestimmung der transformierten Schwärzungen ($D_f = 0,50$).

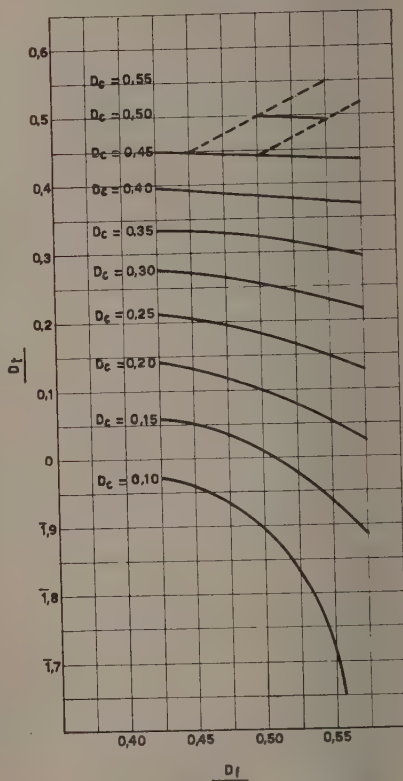


Abb. 8. Einfluß der Veränderung der Schwärzung D_f des Schwellenwertes auf die Bestimmung der transformierten Schwärzungen ($\gamma = 1,00$).

veränderlich, wie bereits früher erwähnt wurde.

Aus Abb. 7 kann man entnehmen, welche Fehler bei der Ermittlung der transformierten Schwärzungen gemacht würden, wenn man für alle Platten einen konstanten Wert γ annimmt.

Abb. 8 zeigt dagegen die Fehler, die man machen würde, wenn man bei allen Platten einen konstanten Wert für D_f nehmen würde.

Eine komplette und gleichzeitige Verbesserung, die die Veränderungen von γ und D_f berücksichtigt, kann man auf graphischem Wege erhalten.

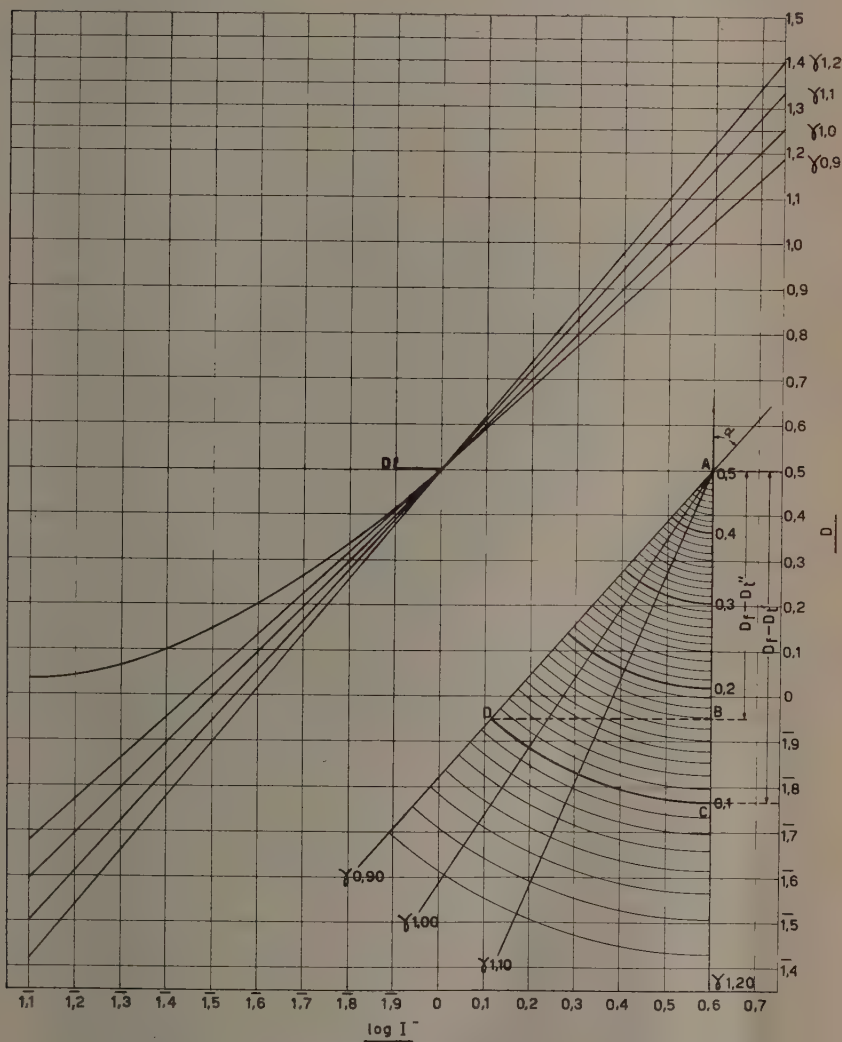


Abb. 9. Skala der transformierten Schwärzungen für Kurven mit verschiedenem γ .

Wenn man mit D_t' (Abb. 9) die einem gegebenen D_c und γ' entsprechende transformierte Schwärzung und mit D_t'' die dem gleichen D_c und γ'' entsprechende transformierte Schwärzung bezeichnet, erhält man aus (4) die folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} D_t' &= \gamma' [-K' + \sqrt{K'' - K'''} (D_f - D_c)] + D_f, \\ D_t'' &= \gamma'' [-K'' + \sqrt{K'' - K'''} (D_f - D_c)] + D_f. \end{aligned} \quad (6)$$

Wenn man die Differenzen $(D_f - D_t')$ und $(D_f - D_t'')$ als Ordinate nimmt, erhält man (Abb. 9)

$$\cos \alpha = \frac{D_f - D_t''}{D_f - D_t'} \quad (7)$$

und für (6):

$$\cos \alpha = \frac{\gamma''}{\gamma'}.$$

Das heißt, daß eine Variation von γ durch eine Drehung der Skala der transformierten Schwärzung um einen Winkel α , der der Gl. (7) entspricht, kompensiert wird. Ihre Projektion auf der Schwärzungsachse (Ordinate der Abb. 9) kann als neue Skala verwendet werden.

Um den Variationen von D_f — die man praktisch auch in Platten ein und derselben Serie antrifft — Rechnung zu tragen, ist es angebracht, den Punkt A — der als Ursprung zur Aufzeichnung derselben Ordinate des D_f dient — festzustellen. Eine Variation des Wertes D_f wird durch Abzug der Differenzen zwischen der Ordinate von D_f und jener der neuen Werte des Schwellenwertes kompensiert. Es ergibt sich somit eine parallele Verschiebung der Kurve ohne gleichzeitige Variation der Skala.

Um z. B. für $D_f = 0,55$ eine für $D_f = 0,5$ gezeichnete Skala verwenden zu können, genügt es, alle Teilungen der Skala um 0,05 zu erhöhen; man wird somit anstatt 0,4 0,45 lesen usw.

Die analytische Bestimmung des Schwellenwertes ist nicht besonders schwierig, wenn die Gleichungen des Durchhanges und des geraden Anteiles des Schwärzungsdiagrammes bekannt sind. Letzterer wird der Formel (3) gleich sein, und zwar:

$$D_r = \gamma (\log I_r - \log I_f) + D_f, \quad (8)$$

wobei D_r und I_r der Schwärzung und der Intensität eines beliebigen Punktes auf der Geraden entsprechen; der Durchhang kann mit einer Gleichung des Typus (1) ausgedrückt werden.

Aus (1) und (6) erhält man:

$$\begin{aligned} \log I_f &= - \frac{(\gamma - 2K_1 \log I_c - K_2)}{2K_1} + \\ + \frac{\sqrt{(\gamma - 2K_1 \log I_c - K_2)^2 - 4K_1 [\log I_c (K_1 \log I_c + K_2) - \gamma \log I_r + D_r - D_c]}}{2K_1}. \end{aligned} \quad (9)$$

Alle Größen dieser letzten Gleichung sind Konstanten, ausgenommen γ , D_r und D_o . Wenn man die Eichung mittels einer Gruppe homogener Fe(II)-Linien ausführt, so werden $\log I_o$ und $\log I_r$ durch zwei Linien — eine auf dem Durchhang und die andere auf der Geraden — fixiert.

Die Gl. (9) kann somit wie folgt geschrieben werden:

$$\log I_f = -A + \sqrt{B - C(D_r - D_o)}, \quad (10)$$

wobei A , B und C für einen bestimmten Wert von γ konstant sind.

Diese Gleichung erlaubt, die Abszisse des Schwellenwertes zu bestimmen, wenn die Werte D_r und D_o entsprechend $\log I_r$ und $\log I_o$ bekannt sind.

Wenn man die Linie Fe 2831,56 und Fe 2783,69 als Bezugswert benützt, ergibt sich mit unserem Apparat $\log I_r = 0,664$ beziehungsweise $\log I_o = 1,649$; C nimmt den Wert 2,207 an, während die Werte von A und B — die von γ abhängig sind — aus dem Diagramm der Abb. 10 berechnet werden. Es wäre nicht nötig, die Ordinate D_f zu berechnen, weil man diese graphisch aus der Geraden bestimmen

kann, wenn man den Wert für $\log I_f$ kennt. Der Wert D_f kann anderseits aus Formel (1) — oder einfacher aus Formel (8) — berechnet werden.

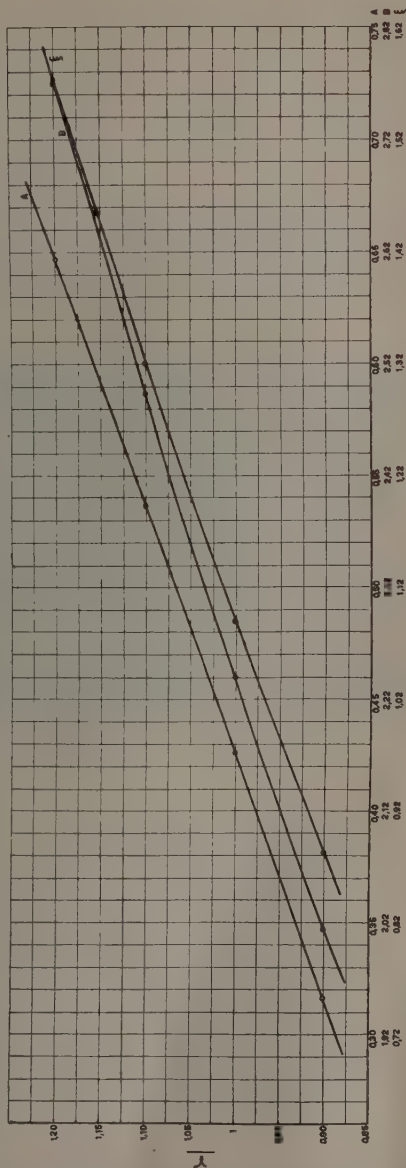


Abb. 10. Diagramm der Koeffizienten der Gleichungen für die Errechnung der Koordinaten des Schwellenwertes.

Aus den Gln. (8) und (10) erhält man:

$$D_f = D_r - [\xi - \gamma \sqrt{B - C} (D_r - D_c)],$$

worin

$$\xi = \gamma (\log I_r + A).$$

Die Abb. 10 zeigt ein Diagramm, worin die Werte $A : B$ und ξ in Funktion von γ aufgezeichnet sind.

Für jede Variation der Intensität der Eichlinien muß man neue Diagramme aufstellen (wie die der Abb. 10) und den Wert von C berechnen.

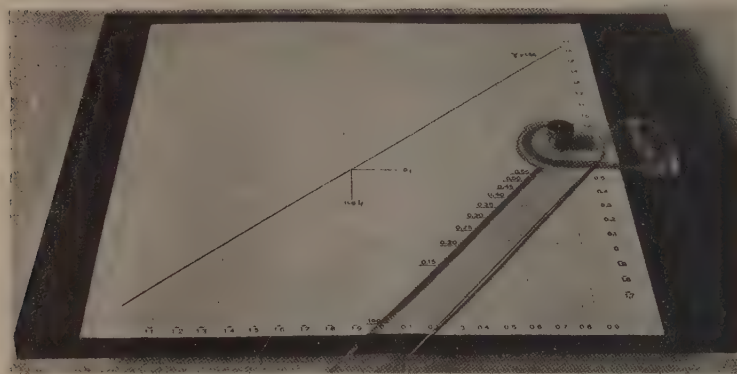


Abb. 11. Vorrichtung für eine schnelle Einstellung und Verwendung der Skala der transformierten Schwärzungen.

In der Praxis wird man, um die Skala der transformierten Schwärzungen zu verwenden, das γ der Platte durch Messungen von drei Linien, deren Schwärzung auf der Geraden liegen, ermitteln. Dann dreht man die Skala um einen Winkel α , der dem gegebenen γ entspricht. Hierauf bestimmt man mittels Gl. (10) und (11) die Koordinaten des Schwellenwertes $\log I_f$ und D_f und verschiebt die Skala, bis deren höchster Punkt mit dem Schwellenwert zusammenfällt. Die so bestimmte Skala kann bei allen folgenden Messungen verwendet werden*.

Die Abb. 11 zeigt eine einfache Vorrichtung, die sehr gut hierzu verwendet werden kann.

* Natürlich kann man anstatt einer einzigen Skala — die je nach dem Wert von γ drehbar ist — mehrere Skalen benutzen, die verschiedenen Werten von γ entsprechen. Die Messungen werden dadurch vereinfacht, aber benötigen eine längere Vorbereitung.

Diese besteht aus einem Zeichenbrett, auf das man das Schwärzungsdiagramm zeichnet, und aus einem Lineal, auf dem eine Skala für $\gamma = 1,20$ (der vorgesehene höchste Wert) eingezeichnet ist; das Lineal ist längs der Ordinatenachse verschiebbar, um die Änderungen von D_f ausgleichen zu können. Das Lineal ist auch drehbar, um eine dem Wert entsprechende Winkelverschiebung zu ermöglichen.

Der Gebrauch der Vorrichtung ist somit leicht verständlich; die Vorrichtung kann auch an verschiedene Typen von Rechenschiebern, die es ermöglichen, aus den Schwärzungen analytische Größen zu erhalten, angebracht werden.

Anwendungsbeispiele.

Bestimmung von Bor in Stahl.

Die Anwendung erfolgt im *Pfeilsticker*-Abreißbogen; die verwendeten Eichproben stammen vom National Bureau of Standards.

Zur Bestimmung der Skala der transformierten Schwärzungen benötigt man die folgenden Daten:

$$\begin{aligned}\gamma &= 1,00 \\ D_r &= 1,353 \\ D_c &= 0,382 \\ C &= 2,207\end{aligned}$$

Aus dem Diagramm der Abb. 10 erhält man:

$$\begin{aligned}A &= 0,427 \\ B &= 2,2402 \\ \xi &= 1,091\end{aligned}$$

Mittels (10) und (11) erhält man für die Koordinate des Schwellenwertes:

$$\begin{aligned}\log I_f &= \bar{1},885 \\ D_f &= 0,575\end{aligned}$$

Man verschiebt die Skala, bis deren höchster Punkt mit dem Schwellenwert zusammenfällt; gleichzeitig dreht man die Skala um 33° gegen die Achse der Ordinate, entsprechend $\cos \alpha = 1,00/1,20$.

Die so erhaltene Skala kann direkt für die Transformierung der Schwärzungen in $\log I$ benützt werden.

Die sich ergebenden Werte sind in der Tabelle 4, die entsprechende Eichkurve in Abb. 12 wiedergegeben. Eine Untergrundkorrektur wurde nicht vorgenommen.

Tabelle 4. Bestimmung von Bor in Stahl.

Probe Nr.	B %	Schwärzung der Linie		log <i>I</i> der Linie		$\log \frac{I_B}{I_{Fe}}$	Mittlerer Wert
		2496,78 B	2467,73 Fe	2496,78 B	2467,73 Fe		
426	0,0011	0,243	0,616	1,453	1,926	1,527	1,516
		0,243	0,638	1,453	1,948	1,505	
427	0,0027	0,300	0,616	1,526	1,926	1,600	1,595
		0,322	0,674	1,574	1,984	1,590	
428	0,0059	0,383	0,620	1,655	1,930	1,725	1,726
		0,437	0,686	0,723	1,996	1,727	
429	0,0091	0,447	0,585	1,735	1,896	1,839	1,829
		0,423	0,573	1,708	1,890	1,818	
430	0,019	0,632	0,650	1,942	1,960	1,982	1,979
		0,606	0,631	1,916	1,941	1,975	

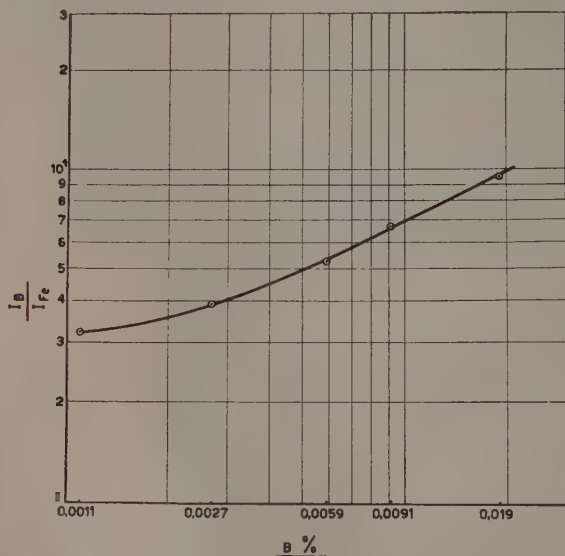


Abb. 12. Eichkurve für die Bestimmung von Bor in Stahl.

Bestimmung von Silber und Kupfer im Blei.

Die Anregung erfolgte im kondensierten Funken (0,0033 μF ; 15000 V, ohne Selbstinduktion). Die verwendeten Eichproben wurden von der Firma Morris P. Kirk and Son geliefert.

Die zur Bestimmung der Skala der transformierten Schwärzung benötigten Daten sind die folgenden:

$$\begin{aligned}\gamma &= 1,07 \\ D_r &= 1,464 \\ D_o &= 0,394 \\ C &= 2,207 \\ A &= 0,505 \\ B &= 2,411 \\ \xi &= 1,251 \\ \log I_f &= 1,718 \\ D_f &= 0,45 \\ \alpha &= 27^\circ\end{aligned}$$

In Tabelle 5 werden die erhaltenen Werte wiedergegeben; Abb. 13 zeigt die entsprechenden Eichkurven; eine Untergrundkorrektur wurde nicht vorgenommen.

Tabelle 5. Bestimmung von Silber und Kupfer im Blei.

Probe	Ag %	Cu %	Schwärzung der Linie			log I der Linie			$\log \frac{I_{Ag}}{I_{Pb}}$	$\log \frac{I_{Cu}}{I_{Pb}}$
			3280,68 Ag	3247,54 Cu	3220,53 Pb	3280,68 Ag	3247,54 Cu	3220,53 Pb		
1	0,0055	0,0415	0,692	1,357	0,556	1,942	0,565	1,816	0,126	0,749
2	0,0031	0,0207	0,405	1,071	0,490	1,665	0,296	1,755	1,910	0,541
3	0,009	0,017	0,770	0,963	0,484	0,015	0,196	1,748	0,277	0,448
4	0,0049	0,0018	0,602	0,250	0,520	1,858	1,474	1,782	0,076	1,692
5	0,0021	0,00055	0,326	0,105	0,500	1,570	1,233	1,764	1,806	1,469

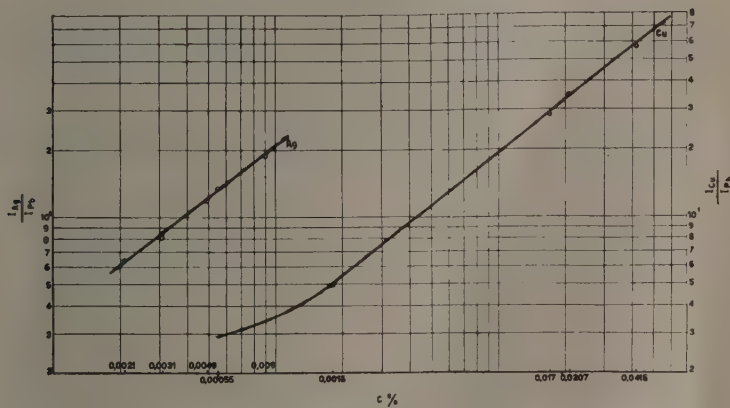


Abb. 13. Eichkurve für die Bestimmung von Silber und Kupfer in Blei.

Der Verfasser dankt der Direktion des „Breda-Istituto di Ricerche Scientifiche Applicate all'Industria“ für die Genehmigung, diese Mitteilung zu veröffentlichen. Herrn Dr. O. Masi ist er für seine Ratschläge und wertvollen Anregungen zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Nach Besprechung der bestehenden Möglichkeiten zur geradlinigen Transformation der Schwärzungskurve wird auf Grund der Ergebnisse zahlreicher Messungen eine Gleichung entwickelt, mit deren Hilfe über einen größeren Gradationsbereich eine Skala transformierter Schwärzungswerte aufgestellt wird. Es wird ein Apparat beschrieben, der eine rasche Verwendung dieser Skala gestattet. Die praktische Bedeutung dieser theoretischen Überlegungen wird an den Beispielen der Bestimmung von Bor in Stahl sowie von Silber und Kupfer in reinem Blei beschrieben.

Summary.

Complete knowledge of the plate calibration diagram describing the relation $D = f(\log I)$, is a preliminary condition to any precision spectrographic method and can be obtained by many systems among which the Fe II homogeneous lines group. Below the threshold point D_f of the diagram inconvenients can be met with, both in the drawing and in the use of the curved portion.

A transformed density scale is proposed in the present paper, which is based on the mathematical equation of the curve.

The calculations have been made on 41 Ilford T. F. H. T. plates, belonging to four emulsion numbers, seven of which with an Hilger apparatus and the rest with a Zeiss one. The equation is:

$$D_c = 0,4531 (\log I_c - \log I_f)^2 + 0,93125 (\log I_c - \log \log I_f) + D_f \quad (1)$$

where I_c and D_c represent intensity and density of a point on the curve; $\log I_f$ and D_f are the coordinates of the threshold point and they are constants for each plate.

Equation (1) is not, statistically, a γ function, at least for values between 0.90 and 1.20.

Errors in determination of intensity ratios on the curved mean portion are of the same order than on the straight portion, as can be certified from the values below:

Hilger apparatus		Zeiss apparatus	
σ_{tot} straight portion	σ_{tot} curved mean portion	σ_{tot} straight portion	σ_{tot} curved mean portion
0.00524	0.0081	0.0106	0.0117

With different plates variations in $\log I_f$ are compensated with the difference $\log I_c - \log I_f$.

The change of D_f causes the displacement of the curve parallel to itself; this changes should be of a casual character.

The relationship between measured density on the curve D_c and transformed density D_t is:

$$D_t = \gamma [-1.0277 + \sqrt{1.0561 - 2.207 (D_f - D_c)}] + D_f. \quad (2)$$

With (2) a scale of transformed densities can be calculated for given γ and D_f values.

The change of γ is compensated by the pivoting of the scale on D_f with an angle α such as $\cos \alpha = \gamma''/\gamma'$, γ' being the contrast factor the highest on which the scale has been drawn and γ'' being the measured contrast factor.

The change of D_f is compensated by shifting the scale on the density axis; $\log I_f$ and D_f are calculated with the following expressions:

$$\log I_f = -A + \sqrt{B - C (D_r - D_c)} \quad (3)$$

$$D_f = D_r - [\xi - \gamma \sqrt{B - C (D_r - D_c)}] \quad (4)$$

where D_r is a line density which corresponds to a given $\log I_r$ and A , B , C , and ξ are γ functions.

With the Fe II line group, the lines 2831.56 ($\log I_r = 0.664$) and 2827.43 ($\log I_c = 1.649$) can be taken as references; C has been found equal to 2.207; A , B and ξ are fixed graphically for different γ values.

All the above calculations are easily and quickly made with the help of a very simple calculator.

The method is applied to the determination of boron in steel and copper in pure lead; the results are shown in details.

Résumé.

La connaissance complète du diagramme de calibration de la plaque représentant la relation $D = f(\log I)$ est la condition préliminaire à la réalisation de toute méthode spectrographique de précision; on peut l'obtenir de diverses façons, en particulier par l'emploi du groupe homogène des raies Fe II. Mais au dessous du seuil D_f on éprouve quelques inconvénients aussi bien pour dessiner que pour utiliser la partie courbe de la caractéristique.

On propose une échelle de densité transformée basée sur une représentation analytique de la courbe.

On a fait les calculs pour 41 plaques Ilford T. F. H. T. appartenant à 4 types d'émulsion; sept ont été enregistrées sur un appareil Hilger et les autres sur un appareil Zeiss. L'équation est:

$$D_c = 0,4531 (\log I_c - \log I_f)^2 + 0,93125 (\log I_c - \log \log I_f) + D_f \quad (1)$$

où I_c et D_c représentent les intensité et densité pour un point de la courbe; $\log I_f$ et D_f sont les coordonnées du point seuil; ce sont des constantes pour chaque plaque.

L'équation (I) n'est pas, statistiquement, une fonction de γ , au moins pour les valeurs comprises entre 0,90 et 1,20.

Les erreurs dans la détermination des rapports d'intensité dans la partie moyenne courbée sont du même ordre que sur la partie rectiligne, comme le montrent les valeurs ci-dessous:

Appareil Hilger		Appareil Zeiss	
σ_{tot} partie rectiligne	σ_{tot} partie moyenne courbée	σ_{tot} partie rectiligne	σ_{tot} partie moyenne courbée
0,00524	0,0081	0,0106	0,0117

Avec des plaques différentes les variations de $\log I_f$ sont compensées par la différence $\log I_c - \log I_f$.

Les variations de D_f entraînent le déplacement de la courbe parallèlement à elle-même; ces variations pourraient avoir un caractère accidentel.

La relation entre la densité mesurée D_c et la densité transformée D_t est:

$$D_t = \gamma [-1,0277 + \sqrt{1,0561 - 2,207 (D_f - D_c)}] + D_f. \quad (2)$$

A partir de (2) on peut calculer une échelle des densités transformées pour des valeurs données de γ et D_f .

La variation de γ est compensée par une rotation de l'échelle D_f d'un angle α tel que $\cos \alpha = \gamma''/\gamma'$, γ' étant le facteur de contraste le plus grand pour lequel on a dessiné l'échelle et γ'' , le facteur de contraste mesuré.

La variation de D_f est compensée par un déplacement de l'échelle sur l'axe des densités; $\log I_f$ et D_f sont calculés à l'aide des formules:

$$\log I_f = -A + \sqrt{B - C (D_r - D_c)} \quad (3)$$

$$D_f = D_r - [\xi - \gamma \sqrt{B - C (D_r - D_c)}] \quad (4)$$

où D_r est une densité de raie qui correspond à des valeurs données de $\log I_r$ et A , B , C , et ξ sont des fonctions de γ . Avec les raies de Fe II, on peut prendre comme raies de référence les raies 2831,56 ($\log I_r = 0,664$) et 2827,43 ($\log I_r = 1,649$); on trouve que C est égal à 2,207; A , B et ξ sont déterminés graphiquement pour diverses valeurs de γ . On fait rapidement et facilement tous ces calculs avec l'aide d'un calculateur très simple.

La méthode a été appliquée à la détermination de bore dans l'acier et du cuivre dans le plomb pur; on expose les résultats détaillés.

Diskussion.

H. Kaiser (Dortmund): Es handelt sich hier nicht um eine theoretische, sondern um eine praktische Frage. Man hat keine Möglichkeit, für die verschiedenen photographischen Emulsionen eine Gesetzmäßigkeit aufzustellen und zu sagen, daß man eine Gerade erhält, wenn man diese Schwärzungstransformation vornimmt. Man muß fragen: Welche Funktionen bieten sich an und welche kann man besonders leicht bestimmen, um wenigstens annähernd eine Gerade zu bekommen? Man weiß, daß Schwärzungskurven von der Emulsion und der Entwicklung abhängig und von Platte zu Platte verschieden sind. Durchhang, Krümmung und Gamma sind von der Wellenlänge abhängig. Man kann nicht erwarten, mit einer bestimmten Klasse von Emulsionen eine in jedem Falle angestrebte Gerade zu bekommen. Das dahintersteckende Problem ist: Wie macht man es bei praktischen Arbeiten, daß man möglichst schnell zum Resultat kommt? Hier scheint eine kritische Frage die Bestimmung des Punktes D_f bzw. $\log D_f$ zu sein, denn dazu muß man die Schwärzungskurve erst haben.

H. Morello: Wenn man z. B. Bor in Eisen bestimmen will, macht man es praktisch so: Man hat 5 Eichproben. Auf einer Platte nehmen wir auf: die Eichproben, das unbekannte Spektrum und das Eisenspektrum. Mit dem Eisenspektrum messen wir 3 Linien im geraden Teil der Schwärzungskurve. Wir benützen natürlich immer die gleichen Linien, bei denen $\log I_{rel}$ schon bekannt ist. Mit diesen 3 Punkten bekommen wir eine Gerade, an der wir Gamma bestimmen. Mit diesen Eisenlinien bestimmen wir einen D_c -Wert, das heißt einen Schwärzungswert, der im gekrümmten Teil der Schwärzungskurve liegt. Mit diesen 4 Werten — 3 auf dem geraden Teil und 1 auf dem

gekrümmten — können wir die Koordinaten des Schwellenwertes bestimmen. Damit haben wir alles, um die transformierte Schwärzung zu erhalten, das heißt, um die vom Photometer abgelesene Schwärzung auf die Intensität zu beziehen.

H. Kaiser: Sie brauchen also zur Bestimmung des Gamma nicht 3 Punkte, sondern nur 2, den dritten machen Sie zur Kontrolle. Diese Näherung der quadratischen Funktion ist etwa vom gleichen Grade wie die der Seidel-Transformation. Da braucht man auch 3 Punkte, 2 für den Gamma-Wert und 1 für die Krümmung. Es kommt jetzt nur darauf an, zu unterscheiden, wann man mit der einen oder anderen Funktion bessere Ergebnisse erhält. Das kann man im allgemeinen nicht im Voraus sagen. Mir scheint aber für die praktische Arbeit folgendes wesentlich zu sein: Man muß eine Art der Konstruktion haben, nach der man ungefähr eine Gerade bekommt, dadurch erzielt man oft schon ausreichende Meßgenauigkeit für die Bestimmung des Intensitätsverhältnisses. Reicht das nicht aus, das heißt, hat man zu große systematische Fehler für die vergleichende Rechnung, dann kann man das Verfahren der „preliminary curve“ anwenden, das für diesen Zweck zuerst von Churchill angewendet wurde.

H. Morello: Die Werte K_1 und K_2 in der ersten Gleichung gelten für folgende Platten: Ilford, Ferrania Fotomechaniche normale, Ferrania Orthochromatice speciale, Gevaert Scientia und Kodak.

H. Reitz (Linz/Donau): Der Zusammenhang Intensität—Schwärzung ist prinzipiell nichtlinear, womit man sich abfinden muß. Das Bedürfnis, die Schwärzungskurve in linearisierter Form graphisch darzustellen, ist besonders groß, wenn man, wie beim Photometrieren, im Bereich geringer Dichten („Unterbelichtung“) arbeiten muß. Das Problem ist ein rein praktisches, sozusagen technisches, und sollte mit einfachsten Mitteln gelöst werden. Eine befriedigende Lösung wurde bei der Entwicklung der Methodik zur Polarisationsmessung im Ramaneffekt gefunden, indem man die relative Opazität $\frac{g_0 - g}{g}$ (g_0 und g Ausschläge des Mikrophotometers) gegen die primäre Intensität I oder eine ihr proportionale Größe (Filterfaktoren) aufträgt, wobei man die Vorteile linearer Maßstäbe genießt. [Siehe: A. W. Reitz, Z. physikal. Chem. (B) 33, 379 (1936).]

Literatur.

- ¹ H. Kaiser, Spectrochim. Acta 1, 1 (1941).
- ² F. Baldi, La Metallurgia Italiana 3/4, 135 (1951).
- ³ R. J. Churchill, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 16, 653 (1944).
- ⁴ R. Schmidt, Rec. trav. chim. Pays-Bas 67, 737 (1948).
- ⁵ B. Verkerk, J. Opt. Soc. Amer. 41, 1017 (1951).
- ⁶ G. H. Dieke, W. P. B. Res. Proj. NRC — 525; John Hopkins Univ.
- ⁷ R. S. Sawyer und H. B. Vincent, J. Opt. Soc. Amer. 33, 247 (1943).
- ⁸ S. Levy, J. Opt. Soc. Amer. 34, 447 (1944).
- ⁹ E. Fast, J. Opt. Soc. Amer. 36, 424 (1946).
- ¹⁰ O. Masi und B. Morello, Spectrochim. Acta 5, 130 (1952).
- ¹¹ M. Honerjäger-Sohm und H. Kaiser, Spectrochim. Acta 2, 396 (1944).
- ¹² H. Kaiser, Spectrochim. Acta 3, 159 (1948).
- ¹³ P. Gallone, L'Ingegnere 1, 8 (1946).
- ¹⁴ K. Daeves, Stahl und Eisen 9, 430 (1951).
- ¹⁵ J. S. Owens, Metals and Alloys 9, 15 (1938).
- ¹⁶ O. Masi, Spectrochim. Acta 4, 429 (1952).

Aus dem Laboratorium der Carl Zeiss-Werke G. m. b. H.,
Oberkochen/Württemberg.

Prüfung der photometrischen Funktion von Spektralphotometern.

Von

G. Hansen.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 8. Oktober 1954.)

Die instrumentellen Hilfsmittel sind in der letzten Zeit so kompliziert geworden, daß sie von Spezialisten gebaut werden müssen und daß schon die Prüfung und Kontrolle ihrer Eigenschaften demjenigen, der sie benutzt, nicht ohne weiteres möglich ist. Elektrisch anzeigende und elektrisch registrierende Spektralphotometer zur Messung des spektralen Durchlaßgrades haben in den letzten 10 Jahren eine große Verbreitung gefunden. Über die Leistung bezüglich der Größe der systematischen Fehler ihrer Angaben ist nicht sehr viel bekannt.

Die Prüfung der Wellenlängenskala ist im allgemeinen einfach und soll hier nicht erörtert werden. In dem Bereich, in dem Emissionslinien zur Verfügung stehen, also im Quarz-UV und im Sichtbaren, gibt es kein Problem. Im Infrarot hat man genügend scharfe Absorptionslinien, im Zwischengebiet müssen unter Umständen Interferenzmethoden zu Hilfe genommen werden. Die Prüfung der photometrischen Skala ist schwieriger. Es soll nicht von dem zufälligen Fehler gesprochen werden, also von der Streuung, sondern ausschließlich von der Abweichung der Angabe des Instrumentes von dem wahren Absolutwert des Durchlaßgrades. Bei der qualitativen Feststellung mit dem Spektralphotometer kommt es auf die Kenntnis dieses Fehlers meist nicht an. Wenn aber am gleichen System mit verschiedenen Instrumenten Konzentrationen gemessen werden sollen, ist es wichtig, den Absolutfehler zu kennen. Man kann die Angabe eines Instrumentes prüfen, indem man sich binäre Gemische verschiedener Konzentration herstellt und prüft, ob die auf Extinktion gerechnete Angabe des Gerätes im Verhältnis der bekannten Konzentration steht. Es ist nur notwendig, daß das System, an dem man mißt, das *Beersche* Gesetz befolgt. Das *Lambertsche* Gesetz hat

hiermit nichts zu tun; es ist bekanntlich nicht von *Lambert*, sondern viel früher von dem französischen Geodäten *Bouguer* 1727 mitgeteilt worden und folgt logisch aus der Tatsache, daß die Extinktion von der Intensität der Bestrahlung unabhängig ist. Die richtige Wiedergabe der Extinktion für verschiedene Konzentration ist eine notwendige Bedingung für die richtige Anzeige des Gerätes, aber leider nicht hinreichend. Es ist ein Fehler der Extinktionsskala denkbar, der auf diese Weise nicht festgestellt werden kann (vgl. Referat Milazzo, S. 714).

Prüfverfahren.

Die Prüfung der Skala eines Photometers geht womöglich auf eine Abstandsmessung zurück. Da wir bei der Prüfung eines fertigen Instrumentes keinen Eingriff in seinen Aufbau vornehmen wollen, ist die Anwendung des sogenannten quadratischen Abstandsgesetzes für die Änderung der Beleuchtungsstärke auf einem Schirm meist nicht möglich. Überdies steht einem zur Ausübung dieses Verfahrens meist zu wenig Energie zur Verfügung. Ein einwandfreies Verfahren ist die Anwendung von Polarisationsprismen. Hierzu ist meist nicht genügend Platz da. Außerdem ist die Ausrichtung der Polarisationsprismen schwierig. Am einfachsten ist die Verwendung von Hilfsmitteln, die den Strahlungsquerschnitt verändern. Ihre Anwendung hat gleichmäßige Ausleuchtung des ganzen Querschnittes zur Voraussetzung. Wenn man das nicht annehmen kann, muß man durch Verwendung von Rastern oder Netzen den Querschnitt unterteilen. Bei deren Anwendung treten aber Beugungserscheinungen auf, so daß man meist die 1%-Grenze, die bei visuellen Instrumenten ausreichend war, nicht unterschreiten kann. Der rotierende Sektor ist ein äußerst bequemes Mittel, da er von der Farbe mit Sicherheit unabhängig ist. Seine Anwendung ist aber auf bestimmte Fälle beschränkt. Nur beim Auge ist die Gültigkeit des *Talbotschen* Gesetzes (Proportionalität der Wirkung mit dem Öffnungswinkel des Sektors) erwiesen. Bei Photozellen ist er nur in einfachsten Fällen anwendbar, wenn nämlich zwischen der Strahlungsleistung und dem Photostrom ein linearer Zusammenhang besteht. Außerdem ist die Anzeige des Instrumentes von der Unterbrechungsfrequenz nur dann unabhängig, wenn zwischen Photozelle und Anzeigegerät keine nennenswerten Selbstinduktionen und Kapazitäten vorhanden sind. Bei Verwendung von Verstärkereinrichtungen trifft schon diese Voraussetzung meist nicht zu, so daß der Sektor, wenn hohe Genauigkeit angestrebt ist, nicht verwendet werden kann.

Differentialmethode.

Eine Methode, die in der Meßtechnik vielfach verwendet wird, kann unter Umständen die Kontrolle der Skala mit hoher Genauigkeit erlauben. Über ein solches Beispiel möchte ich berichten:

Nehmen wir an, daß der Zusammenhang zwischen dem Lichtstrom (Strahlungsleistung) Φ und der Anzeige T an der Photometerskala des Gerätes linear sein soll (Abb. 1). Dem Endpunkt $T = 1$ der Skala ordnet man willkürlich den Lichtstrom 1 zu und erwartet, daß zwischen dem Nullpunkt und $T = 1$ ein geradliniger Zusammenhang zwischen Φ und T vorhanden ist. Tatsächlich mag aber der Zusammenhang der aus-

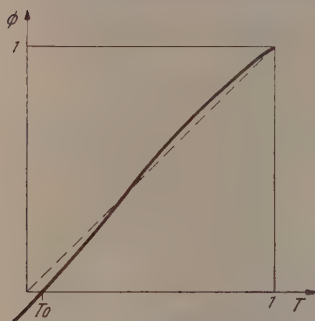


Abb. 1. Abhängigkeit des Lichtstromes Φ von der Anzeige T des Photometers.

gezogenen Kurve entsprechen. Wenn aus der Anzeige T auf den Lichtstrom geschlossen werden soll, ist also hier Φ um einen Korrektionswert $\alpha \Phi$ zu berichtigen. Es handelt sich um die Ermittlung der Größe dieses Korrektionswertes. Wenn die Angabe des Gerätes richtig ist, muß der Differentialquotient $\frac{d\Phi}{dT}$ überall den Wert 1 haben. In Wahrheit weicht er aber von 1 um eine kleine Größe ε ab:

$$\frac{d\Phi}{dT} = 1 + \varepsilon(T), \quad (1)$$

die ihrerseits Funktion der Anzeige ist.

Wenn wir diese Größe kennen, ist der gesuchte Zusammenhang zwischen T und Φ durch eine Differentialgleichung gegeben, und wir können den Korrektionswert berechnen:

$$\Phi = T - T_0 + \int_0^T \varepsilon(T) dT. \quad (2)$$

Die Feststellung der Größe von ε ist verhältnismäßig einfach möglich, wenn man annehmen kann, daß ε stets klein gegen 1 ist. Es ist nur nötig, einen bestimmten konstanten Betrag des Lichtstromes $\Delta\Phi$ für die verschiedenen Einstellungen des Instrumentes dem Empfänger zusätzlich zuzuführen und die hierdurch verursachte Änderung des Ausschlages ΔT zu ermitteln. Es ist nicht notwendig, den absoluten Betrag der Größe von $\Delta\Phi$ zu kennen, die Normierung ergibt sich durch die Bedingung, daß bei $T = 1$ auch $\Phi = 1$ sein soll. Das braucht man für den Fall, daß der Nullpunkt der Skala nicht zugänglich ist. Man erhält ihn dann aus

$$T_0 = \int_0^1 \varepsilon(T) dT. \quad (3)$$

Prüfung der Photometerskala bei einem Blendenphotometer.

Bei einem Blendenphotometer, bei dem die spektrale Zerlegung durch Farbfilter mit verhältnismäßig großem Durchlaßgebiet von 200 bis 250 Å erfolgt, wurde dieses Verfahren mit Erfolg angewandt. Durch eine

spiegelnde Platte, die in der Gegend der Probe in den Lichtweg eingesetzt wurde, konnte ein konstanter Zusatzlichtstrom auf den Empfänger gebracht werden. Es genügte, den Verlauf des Differentialquotienten in etwa zehn Schritten über den ganzen Meßbereich festzustellen. Man muß freilich bedenken, daß bei diesem Verfahren eine hohe Ablesegenauigkeit notwendig ist; durch die Summierung der einzelnen Differentialwerte tritt ein Verlust an Genauigkeit ein. Die Streuung betrug bei dem geprüften Gerät $dT = 1 \cdot 10^{-4}$. Eine Kontrolle der nach diesem Verfahren ermittelten Korrektionswerte wurde folgendermaßen vorgenommen: An einer Reihe von grauen Farbläsern wurden die Werte des Durchlaßgrades gemessen und aus den Meßwerten mit Hilfe der Korrektion die wahren Durchlaßgradwerte berechnet. Die gleichen Graugläser wurden in einem ganz anderen Instrument im gleichen Spektralbereich gemessen, und zwar in einem Polarisationsphotometer mit elektrischer Anzeige. Der Vergleich der Meßwerte ergab eine systematische Abweichung, die sehr regelmäßig verlief und einen größten Wert von etwa $30 \cdot 10^{-4}$ erreichte. Diese Abweichung läßt sich aber leicht auch zahlenmäßig erklären durch Mehrfachreflexe zwischen den Begrenzungsflächen der untersuchten Graugläser und den benachbarten Glasflächen der Meßinstrumente. Die beiden verglichenen Photometer waren sehr verschieden aufgebaut. Der Anteil dieser Mehrfachreflexe war bei dem Polarisationsphotometer wesentlich kleiner. Bemerkenswert ist, daß bei dem Vergleich der beiden Meßreihen eine Streuung von sicher weniger als $2 \cdot 10^{-4}$ auftrat*.

Es konnte also auf diese Weise der Fehler der Photometerskala des Blendenphotometers mit Sicherheit auf $1 \cdot 10^{-3}$ festgestellt werden. Das Verfahren ist zweifellos auch bei manchen Spektralphotometern gut anwendbar.

Zusammenfassung.

Bei der Genauigkeit, die bei elektrischen Spektralphotometern angestrebt wird — von etwa 0,1% —, versagen die bei visuellen Photometern brauchbaren Kontrollmethoden. Die Rückführung der photometrischen Angabe auf eine Längenmessung ist wegen zu großer Energieverluste meist nicht möglich, zumal ein Eingriff in das fertige Gerät vermieden werden soll. Es wird ein Verfahren beschrieben, bei dem ein konstanter Zusatzlichtstrom dem Meßlichtstrom überlagert wird, so daß die Prüfung des linearen Zusammenhanges zwischen Lichtstrom und Anzeigewert möglich ist.

Summary.

The control methods, which are usable with visual spectralphotometers, fail at the accuracy strived for with electrical spectralphotometers—of about

* Diese Untersuchung wurde von Herrn Dr. Reule durchgeführt.

0.1%. Ordinarily it is not possible to relate a photometric datum to a measurement of length because of too great energy losses, since a change in the completed apparatus is to be avoided. A process is described in which a constant auxiliary light current is superimposed on the measuring light stream, so that it is possible to test the linear relation between light stream and the indicated value.

Résumé.

Les méthodes de contrôle utilisées refusent aux photomètres visuels pour la précision — environ 0,1% — celle qui est obtenue avec les spectro-photomètres électriques. Le report d'une indication photométrique sur une mesure de longueur n'est en général pas possible à cause d'une trop grande perte d'énergie et il faut éviter d'intervenir sur l'appareil terminé. On décrit un procédé dans lequel un flux lumineux supplémentaire et constant est superposé au flux mesuré de sorte qu'il soit possible d'observer une relation linéaire entre le flux de lumière et la valeur indiquée.

Diskussion.

H. Kaiser (Dortmund-Aplerbeck): In welchen Fällen ist das Meßgerät mit einer so hohen absoluten Meßgenauigkeit notwendig und wann verwendet man es? Wie weit lassen sich die Werte der Extinktionskoeffizienten übertragen?

H. Hansen: Bisher ist keine höhere Relativgenauigkeit als 1% relativer Fehler der Konzentration, das ist gleichbedeutend mit $\Delta E/E$ relativer Fehler der Extinktion, der den Chemiker interessiert, gefordert worden. Also traten bei Messungen am gleichen Instrument Fehler nicht zutage. Wenn man, wie H. Dr. Nielsch in manchen Arbeiten zeigte, den chemischen Vorbereitungsprozeß mit entsprechender Sorgfalt durchführt, ist man in der Lage, höhere Genauigkeiten auszunützen. Wenn verschiedene Geräte zur Verfügung stehen, wird man vermutlich das Bedürfnis empfinden, am gleichen System damit zu messen, um dann die absoluten Werte der Extinktion und den Zusammenhang mit der Konzentration mit erhöhter Genauigkeit zu bestimmen.

H. Pestemer (Leverkusen): Die übliche Genauigkeit der Maßanalyse beträgt bereits 1‰, wenn man darauf achtet, daß alle Maßflüssigkeiten Raumtemperatur haben. Es ist kein Zweifel, daß die kolorimetrischen Methoden mit ihrer bisherigen Genauigkeit von 1% der maßanalytischen Genauigkeit noch nachstehen. Für analytische Zwecke ist es nur zu begrüßen, wenn die Genauigkeit auch hier auf 1‰ herabgedrückt werden kann, und so die kolorimetrischen Methoden die Genauigkeit der Maßanalyse erreichen. Wie Sie aus dem Beispiel des Vortrages von H. Schauenstein entnehmen können, lassen sich auf kolorimetrischem Wege sehr leicht und mit wesentlich größerer Genauigkeit die Gleichgewichtskonstanten bestimmen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Konstanten kann man die energetische Größe der Dissoziations- bzw. Bildungskonstante bestimmen. Auch hier ist es entscheidend, in der Meßgenauigkeit weiterzukommen, um die photometrischen Methoden zu einer Bestimmung energetischer Größen, die den Chemiker prinzipiell interessieren müssen, heranziehen zu können.

H. Kaiser: Wir haben darüber gesprochen, daß man „spektrographisch“ nicht dadurch prüfen kann, daß man ein und dieselbe Probe an verschiedenen Stellen analysieren läßt. Ein ähnlicher Fall liegt hier vor. Es ist sehr wichtig,

daß einmal gezeigt wird, wie man mit einer wirklich diesem Zweck angemessenen Methode die Instrumente auf ihre Eigenschaften von innen her prüfen kann. Die auf dem Markte erhältlichen Instrumente sind sehr verschieden, die einen haben Filter, andere arbeiten mit spektraler Zerlegung, die Empfänger sind verschieden. Eine Prüfung von der Anwendungsseite her kann zu keinen vergleichbaren Werten führen.

H. Fischer (Frankfurt/Main): Ich möchte unterstreichen, daß der analytische Chemiker vor einer vollkommen neuen Situation steht. Die Genauigkeit der Waage, die bisher unerreicht war, wird jetzt angenähert mit optischen Instrumenten erreicht. Es wird sicher möglich sein, sehr viele Aufgaben, die man bis jetzt nur mit der Waage lösen konnte, mit diesen optischen Geräten zum Ziele zu führen. Allerdings ist das Feld noch sehr unbearbeitet, denn wir wissen praktisch noch gar nichts, welchen Einfluß „Lösungs-genossen“ ausüben, welche Partner genau konstant gehalten werden müssen und welche nicht. Ob man die weitere Forderung stellen muß, die von den Physikern in unserem Kreise erhoben wird, nämlich daß man Absolutextinktionen mißt, möchte ich nicht unterstreichen. Es wird genügen, die Apparaturen in jedem einzelnen Falle zu eichen, um die Gewißheit einer geradlinigen Eichkurve oder einer Korrekturfunktion zu haben.

H. Nielsch (Seelze/Hannover): Der Feststellung H. Pestemers, daß mit den photometrischen Methoden die Genauigkeit der Maßanalyse nicht erreicht wird, möchte ich widersprechen. Es ist ohne weiteres möglich, die Genauigkeit der Maßanalyse zu erreichen, allerdings noch nicht für alle Elemente. Es müssen nämlich ganz bestimmte Bedingungen — die chemischer Art sind — eingehalten werden. Um nur ein Beispiel herauszuheben, hat sich gezeigt, daß die von Schwarzenbach in die Maßanalyse eingeführten Komplexe bei einigen Elementen wie Cu, Fe und Ni in gleicher Weise geeignet sind, diese auf photometrischem Wege in relativ hohen Konzentrationen zu bestimmen. Es ist ohne weiteres möglich, unter Benutzung von Komplexon in Cu-Legierungen mit Gehalten von 50 bis 80% dieses Element photometrisch mit einer Genauigkeit zu bestimmen, die man jodometrisch nie, sondern nur unter Verwendung der Komplexe erzielen kann. Allerdings muß man eine Reihe von Vorsichtsmaßnahmen beachten, denen der Chemiker bei photometrischen Methoden nicht genügend Aufmerksamkeit geschenkt hat. Unter anderem müssen die Meßkurven richtig benützt werden, ebenso die Küvetten. Es ist so, daß die meisten Farbreaktionen nicht so beständig sind, daß sie gestatten, die Leistungsfähigkeit guter Photometer voll auszunützen. Es wird die Aufgabe der Chemiker der nächsten Jahre sein, Methoden zu entwickeln, die es ermöglichen, die jetzt schon vorzüglichen Photometer vollkommen ausnützen zu können.

Aus dem Laboratorium der Optica S. p. A., Milano, Italien.

Über die Verwendung von Zahlenschreibern bei der Schwärzungsmessung von Spektrallinien.

Von

H. Bückert.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 11. November 1954.)

Obgleich es mittels der Methode der direkten Messung möglich ist, die Analysendauer ganz erheblich abzukürzen, wird man auch in Zukunft in den Industrielaboratorien auf die photographischen Methoden nie ganz verzichten können, und zwar einerseits beim Nachweis geringster Beimengungen und Verunreinigungen, die auf photoelektrischem Wege nicht mehr erfaßt werden können, und andererseits, wenn eine große Vielzahl verschiedenster Materialien anfällt, für die es sich nicht lohnt, eine direkt messende Apparatur einzurichten.

In zahlreichen Laboratorien werden derzeit etwa 400 Spektren täglich aufgenommen und ausgewertet. 50% des Zeitaufwandes entfallen hierbei auf die photometrische Ausmessung, die Umrechnung und auf das Aufschreiben der Werte. Es war daher naheliegend, eine Vereinfachung dieses Arbeitsvorganges anzustreben.

Zwei Arten von Mikrophotometern sind für die Schwärzungsmessung an Emissionsspektren bekannt:

Mikrophotometer, die mit Spiegelgalvanometern oder Zeigerinstrumenten ausgerüstet sind und bei denen man die Schwärzungswerte an entsprechenden Skalen abliest und dann notiert, und

Mikrophotometer mit Bandschreibern, die die Schwärzung in Abhängigkeit von der Wellenlänge registrieren.

Letztgenannte Photometer werden wohl für die Ausmessung linienreicher Spektren ab und zu benutzt, sie finden jedoch geringe Anwendung in Industrielaboratorien, da sie nicht sehr schnell sind und im übrigen für Serienanalysen keine Vorteile bieten. Für die Betriebsanalyse werden heute ausschließlich nichtschreibende Photometer erstgenannter Bau-

weise verwendet, die sehr schnell arbeiten und mit denen man auch zirka vier Linienpaare in der Minute ausmessen kann; jedoch muß man in jedem Falle die Meßwerte ablesen und aufschreiben.

Dieser Vorgang konnte nun dadurch vereinfacht werden, daß das Mikrophotometer mit einer elektrischen Addiermaschine gekuppelt wurde, deren Druckwerk dazu dient, die Schwärzungswerte aufzuschreiben.



Abb. 1. Optica-Auswertegerät mit Zahlenschreiber.

Das hierzu benutzte Photometer muß jedoch besonderen Anforderungen gerecht werden, wenn man einwandfreie Resultate erhalten will. So muß die Stabilität der photoelektrischen Apparatur über längere Zeit hinweg hinreichend gut bleiben, um ein ständiges Nacheichen zu vermeiden. Außerdem muß die Vorrichtung, mit der man die auszumessende Platte in Dispersionsrichtung verschiebt, einen Feinmechanismus besitzen, um mit großer Genauigkeit, also bei sehr langsamer Bewegung des Spektrums, den Punkt größter Schwärzung zu ermitteln. Dies ist deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil es im Hinblick auf die vielgestaltige Art der Spektren und die ungleichmäßige Verteilung der

auszumessenden Linien nicht möglich ist, die Auslösung des Schreibgerätes automatisch zu bewerkstelligen; zum mindesten würde hierdurch die Arbeitsgeschwindigkeit ungünstig beeinflusst werden. Das Schreibwerk wird aus diesem Grunde in dem Moment von Hand ausgelöst, wenn der Umkehrpunkt auf der Galvanometerskala genau erreicht ist.

Bei einer in Fertigung befindlichen neuen Serie des Optica-Auswertegerätes¹ konnten nicht nur einige Verbesserungen angebracht werden, die schnellstes und besonders sicheres Ausmessen der Linien ermöglichen, sondern es konnten auch die sonst noch notwendigen Voraussetzungen zur Kupplung des Photometers mit einem derartigen Zahlenschreiber geschaffen werden.

Die Stabilität der photoelektrischen Apparatur wurde durch Einbau eines elektronischen Stabilisators erreicht, der außerdem die bisher erforderliche Batterie für die Photometerlampe überflüssig macht.

Größere Veränderungen mußten dagegen an den Bewegungsmechanismen vorgenommen werden. Um die Grob- und Feinbewegung in der Dispositionseinrichtung in einem einzigen Steuerorgan zu vereinigen, was für bequemes Arbeiten besonders zweckmäßig erscheint, muß man in der Lage sein, hiermit ein Geschwindigkeitsbereich von 8 mm/sec (für die Grobverstellung von Linie zu Linie) bis $\frac{1}{100}$ mm/sec (für die Ermittlung des Umkehrpunktes) zu überbrücken, und zwar wechselweise in beide Bewegungsrichtungen. Dies konnte mittels einer hydraulischen Steuervorrichtung erreicht werden; denn nur auf diese Weise dürfte es möglich sein, das Problem der Vorschubgeschwindigkeit und der Umsteuerung gleichzeitig zu lösen. Die Bedienung erfolgt mittels eines Hebels und der Plattentisch steht still, wenn jener sich in Mittelstellung befindet. Je weiter der Hebel dann nach rechts bewegt wird, um so schneller wandert das projizierte Spektrum nach rechts, und je weiter man ihn nach links stellt, um so schneller wandert das Spektrum in die gleiche Richtung.

Das Auswertegerät wurde ferner mit einem Vorwähler ausgerüstet, der das Auffinden der Linien bei sich ständig wiederholenden Analysen erleichtert. Die Vorrichtung besteht im wesentlichen aus einem Zelluloidlineal, das parallel zum Spektrum am Plattenwagen angeordnet ist und in das Kerben, den Abständen der einzelnen Analysenlinien entsprechend, eingestanzte werden können. In diese Kerben greift ein Hebel ein, der das Ventil der hydraulischen Steuerung schließt, sobald die vorgewählte Stellung des Plattenwagens erreicht ist. Der Wagen bleibt somit stehen, sobald die auszumessende Linie sich genau über dem Photometerspalt befindet. Mit einer Feinbewegungsvorrichtung kann man sie dann noch um sehr geringe Beträge wandern lassen, um den Umkehrpunkt auf der Galvanometerskala genau zu bestimmen, und diese Bewegung ist so langsam, daß man ohne Schwierigkeiten genau im Umkehrpunkt einen Druckknopf bedienen und damit das Schreibwerk auslösen kann.

Um hernach auf die nächste auszumessende Linie überzugehen, deren Lage durch eine weitere Kerbe im Lineal gekennzeichnet ist, drückt man auf einen Hebel, der das Ventil wieder öffnet. Dies wiederholt sich, bis alle Analysenlinien des betreffenden Spektrums durchgemessen sind. Geht man später dazu über, eine andere Legierung auszumessen, so dreht man den Linealrevolver, in dem sechs verschiedene Lineale untergebracht werden und der dazu noch gegen eine beliebige Zahl anderer Revolver ausgewechselt werden kann, und bringt dasjenige Lineal in Arbeitsstellung, das für die Analysenlinien der betreffenden Legierung vorbereitet wurde.

In einigen Laboratorien hat es sich eingebürgert, nicht Spektrum für Spektrum auszumessen, sondern man mißt die Platte senkrecht durch, notiert also nacheinander die Schwärzung einer bestimmten Linie in den verschiedenen Spektren, geht hernach auf die nächste Linie über, die man ebenfalls wieder in allen Spektren ausmißt, und so fort. Um auch diese Arbeitsweise beibehalten zu können, wurde die senkrechte Plattenbewegung ebenfalls mit einer hydraulischen Bewegung versehen. Mit einem zweiten Steuerhebel, der mit der linken Hand bedient wird, kann man also die Platte senkrecht zur Dispersionsrichtung verschieben. An der Registrierung der Meßwerte mittels Zahlenschreiber ändert sich bei dieser Arbeitsweise nichts, vorausgesetzt, daß man nur die Schwärzungswerte selbst aufschreibt. ΔS kann dagegen nach der im folgenden noch zu beschreibenden Methode nicht direkt gedruckt werden.

Die Arbeitsweise mit diesem neuen Auswertegerät Modell V 55 und dem hiermit gekuppelten Zahlenschreiber ist die folgende:

Der Stromkreis des Schreibers ist parallel zum Spiegelgalvanometer geschaltet. Die dem jeweiligen Galvanometerausschlag entsprechende Spannung wird verstärkt und derart transformiert, daß 1000 Intervalle der Galvanometerskala der gedruckten Zahl 1000 entsprechen, 500 Intervalle der Skala der gedruckten Zahl 500 usw.

Zur Eichung des Schreibgerätes regelt man ein Potentiometer derart, daß der Schreiber die Zahl 0 druckt, wenn die Galvanometerskala auf 0 steht und 1000, wenn die Skala ihren maximalen Wert 1000 anzeigt.

Durch Bedienen einer der oben beschriebenen hydraulischen Steuerungen ermittelt man dann den Umkehrpunkt der auszumessenden Linie auf der Galvanometerskala, liest aber den entsprechenden Wert nicht ab, sondern löst mittels eines Druckknopfes das Schreibgerät aus.

Die Linearität und Reproduzierbarkeit der Messungen leiden bei Benutzung eines derartigen Schreibers in keiner Weise und betragen etwa 1‰. Die Arbeitsgeschwindigkeit entspricht einer gedruckten Zahl pro Sekunde.

Während die Apparatur in dieser Form bereits in sehr vielen Fällen ausreichend ist, um die gewünschte Steigerung der Arbeitsgeschwindigkeit

zu erzielen, besteht noch die Möglichkeit einer weiteren Vervollkommenung durch Hinzufügen eines elektronischen Rechenstromkreises. Diese Rechenapparatur ermöglicht es, zunächst die Schwärzung der Linie des Grundelementes auszumessen, den entsprechenden Logarithmus aufzuschreiben und diesen Wert gleichzeitig in einen besonderen Speicherstromkreis zu geben, der ihn im „Gedächtnis“ behält. Beim anschließenden Ausmessen der Linien der Zusatzelemente wird dann der Logarithmus der gemessenen Schwärzungswerte von dem des Grundelementes abgezogen und ΔS somit direkt aufgeschrieben. Nach Ausmessen eines jeden Spektrums wird der Speicherstromkreis gelöscht und ist dann wieder frei zur Aufnahme von $\log S$ der Grundlinie der nachfolgenden Liniengruppe.

Um das Abschreiben der Zahlen zu vermeiden, können die aus dem Schreiber kommenden Papierstreifen mit den aufgedruckten Zahlenwerten direkt in ein entsprechend unterteiltes Analysenprotokoll eingeklebt werden.

Zusammenfassung.

Es wird ein Mikrophotometer beschrieben, das zwecks Steigerung der Arbeitsgeschwindigkeit mit einem Zahlendruckwerk gekuppelt ist, um das Ablesen und Aufschreiben der Schwärzungswerte zu vermeiden, und um ΔS direkt drucken zu können. Es werden ferner die Ansprüche besprochen, die an das Photometer bezüglich Stabilität und Plattenbewegung zu stellen sind, um ein sicheres Arbeiten des Schreibers und große Arbeitsgeschwindigkeit zu gewährleisten.

Summary.

A description is given of a microphotometer which is coupled with a numbering printing device in order to increase the speed of operation, to avoid the reading and recording of the darkening values, and to make it possible to print the ΔS directly. In addition, a discussion is given of the demands made on the photometer with reference to stability and movement of the plate in order to insure a more reliable working of the scribe and greater working speeds.

Résumé.

On décrit un microphotomètre couplé avec une machine à écrire les chiffres, afin d'augmenter la vitesse de travail, en assurant lecture et impression des valeurs du noircissement, ce qui rend possible l'impression directe de ΔS . En outre, on discute les questions posées concernant un photomètre, en particulier en égard à la stabilité et au mouvement de la plaque afin d'assurer un travail plus précis de l'enregistrement et une plus grande vitesse de travail.

Literatur.

- ¹ H. Bückert, Spectrochim. Acta 4, 476 (1952).

National Bureau of Standards, Radiometry Section, Washington, D. C.

Infrared Flame Spectra.

By

Earle K. Plyler.

With 2 Figures.

(Received December 28, 1954.)

The spectra of flames in the visible and ultraviolet region have been studied by many workers¹ and these spectra have been found to arise chiefly from the electronic bands of diatomic molecules such as OH and CH. While the emitting molecules make up a small fraction of the total number, the intensities are not small and the bands can readily be detected by photographic plates or photomultiplier tubes.

On the other hand the near infrared radiation is produced by vibrational-rotational bands which usually do not involve electronic transitions. The only bands so far observed in the infrared which are electronic in origin are those of CN and C₂.

In the molecular bands the transition probabilities are low and unless a large proportion of the molecules take part in the radiation process the emitted energy will be of low intensity. On account of the low intensity of the bands and the relatively low sensitivity of thermocouples very few studies had been made on the infrared spectra of flames before 1945. Some researches were made on the infrared emission spectra of hydrocarbon flames under low resolution and the spectra were found to be made up of the emission of the H₂O and CO₂ bands². Previously *Rubens*³ had shown that the CO₂ emission spectrum consisted primarily of three bands at 2.7, 4.4, and 15 microns. Later workers⁴ were not able to detect the CO₂ radiation at 15 microns, and it was thought that *Rubens'* work was in error. It was shown by the author⁵ that the band at 15 microns did exist and that the reason it was observed by *Rubens* was due to his use of a potassium chloride prism. Later observers tried to repeat his work by using a sodium chloride prism, which is highly absorbing in the region of 15 microns.

The chief reason that H_2O and CO_2 are the only molecules observed in the infrared spectrum when measured with low resolution lies in the fact that they occur in large proportions in the hydrocarbon flames.

Most of the spectra so far observed in the infrared at the National Bureau of Standards have been from the flames produced by methane-oxygen and by oxy-acetylene mixtures. The oxy-acetylene fuel was burned in a welder's torch and the methane-oxygen fuel was burned in a glass blower's torch.

In a calculation⁶ of the composition of the hydrocarbon flames the proportions of the various gases have been determined. These proportions are approximate and will vary somewhat with the particular fuel burned.

The proportions of the molecules which have so far been observed in the infrared are set forth in Table I.

Table I. Calculated equilibrium composition of some gases from hydrocarbon flames.

Molecule	Temperature, Degrees K		
	3000	2600	2200
H_2O	0.3821	0.5131	0.5389
CO_2	.1326	.2260	.2534
CO	.2153	.1620	.1436
OH	.0704	.0195	.0018
C_2	$5 \cdot 10^{-14}$	$2.8 \cdot 10^{-15}$	$6 \cdot 10^{-16}$
CN	$9 \cdot 10^{-9}$	$1.2 \cdot 10^{-9}$	$2.3 \cdot 10^{-10}$

Table I shows the large contrasts between the quantities of the different molecules present in flame gases. On account of the bands of C_2 and CN arising from electronic transitions, these molecules can be observed although their concentration is very low.

In the measurement of the spectra, a concave mirror is placed behind the flame and an inverted image of the flame is focused on the flame. In this way the energy falling on the entrance slit of the spectrometer is nearly doubled. Another arrangement of mirrors has been made which causes the energy on the slit to be increased nearly four times. This optical system has been previously described⁷. There is very little absorption of radiation in passing through a flame one centimeter in diameter.

So far, the spectra of six molecules and radicals have been observed in the infrared region. They are H_2O , CO_2 , CO, OH, C_2 , and CN. The spectra of these groups are present in flames from different hydrocarbon fuel mixtures. In most cases the bands are more intense when the fuel

mixture has an excess of methane or acetylene to oxygen. A rich fuel mixture is essential for observing the spectra of CN and C_2 . These spectra

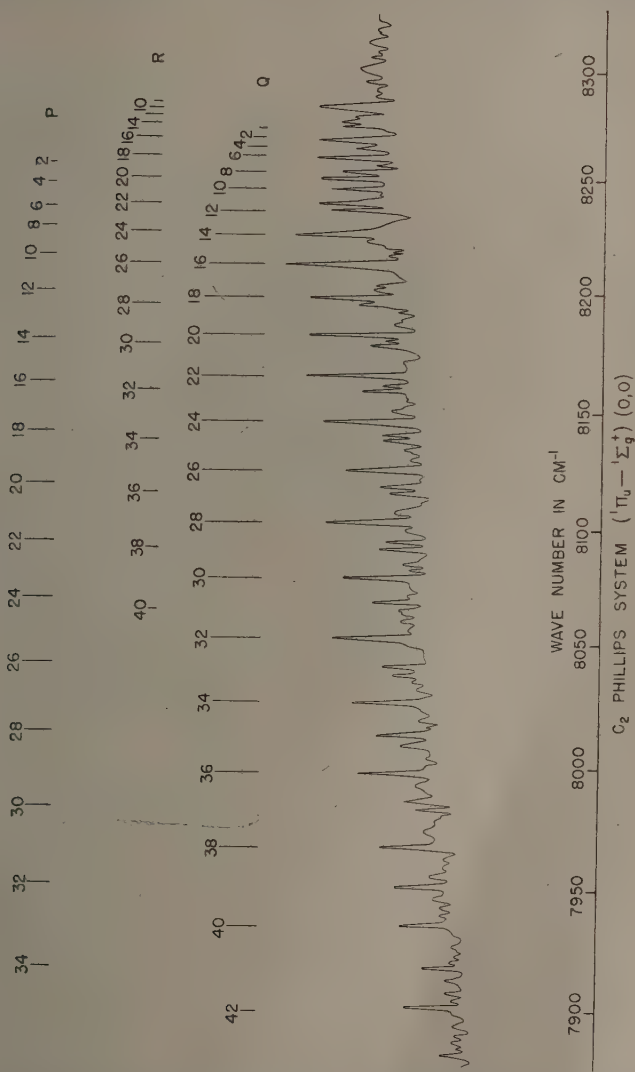


Fig. 1. The infrared emission spectrum of C_2 in the 1.2-microns region.

can best be observed near the top of the inner cone of a rich mixture of the fuel and oxygen. In the observation of the spectra of C_2 it was

found that an inner cone of about 2 inches in height gave the most intense bands.

Both prism and grating spectrometers were used in observing the spectra. Prisms of sodium chloride and lithium fluoride were used in the spectrometer and partial resolution was obtained for the spectra of H_2O , CO and OH . Then the region from 1 to 5.5 microns was measured with the grating instruments. From 1 to $2.6\ \mu$ a 15000 lines/in. grating was employed and a lead sulfide photoconducting cell was used as the detector. From 3 to $5.5\ \mu$ a 7500 lines/in. grating spectrometer with a PbTe photoconducting cell was employed in observing the spectra. The spectral slit widths varied from 0.1 to $1.5\ \text{cm}^{-1}$ for the different bands. For example, some of the intense rotational lines of water vapor were observed with the 0.1-cm^{-1} slits while the weak radiation of C_2 was observed with a spectral slit of $1.5\ \text{cm}^{-1}$.

The spectrum of C_2 in the region of $1.2\ \mu$ is shown in Fig. 1. This is the (0,0) band of the *Phillips* system⁸. The rotational structure is well resolved and the band consists of a strong *Q* branch, and the *P* and *R* branches that are weaker by a factor of 2. This band has very little overlapping with other spectra and the relative intensities of the *Q*, *P* and *R* lines may be used to determine a C_2 rotational "temperature". By using the rotational probabilities for the ' π '—' Σ ' transition a temperature corresponding to $2600^\circ \pm 200^\circ\ \text{K}$ is obtained. This temperature is about equal to that obtained from the CO spectrum but is much lower than the temperature calculated from the intensities of ultraviolet bands. This difference in the temperature obtained from the bands in the two regions of the spectrum probably arises from the fact that the states involved in the ultraviolet bands are formed in the chemical action with excess rotational energy and that equilibrium is not attained through collisions in their radiative lifetime of about 10^{-7} sec.

The chief difference between the spectra of molecules in emission from the flame and the absorption spectrum is primarily a difference in intensities of the transitions from the higher levels. For example, the emission spectrum of the CO harmonic band at 2.3 microns has a greater intensity for the $3 \rightarrow 1$ transition than in the $2 \rightarrow 0$ transition. In the rotational lines there is an increase in the intensities at higher *J* values on account of the increase in population of the upper states with temperature. This increase in intensity of the lines of large *J* values makes it possible to frequently observe band heads in the emission spectra of molecules.

In the upper spectrum of Fig. 2 are shown two band heads of the CO_2 spectrum in the region of $4.1\ \mu$. The rotational emission lines of the *R* branch of the $001 \rightarrow 000$ transition are present between the two band heads. The instrument is able to resolve these lines to about $J = 94$.

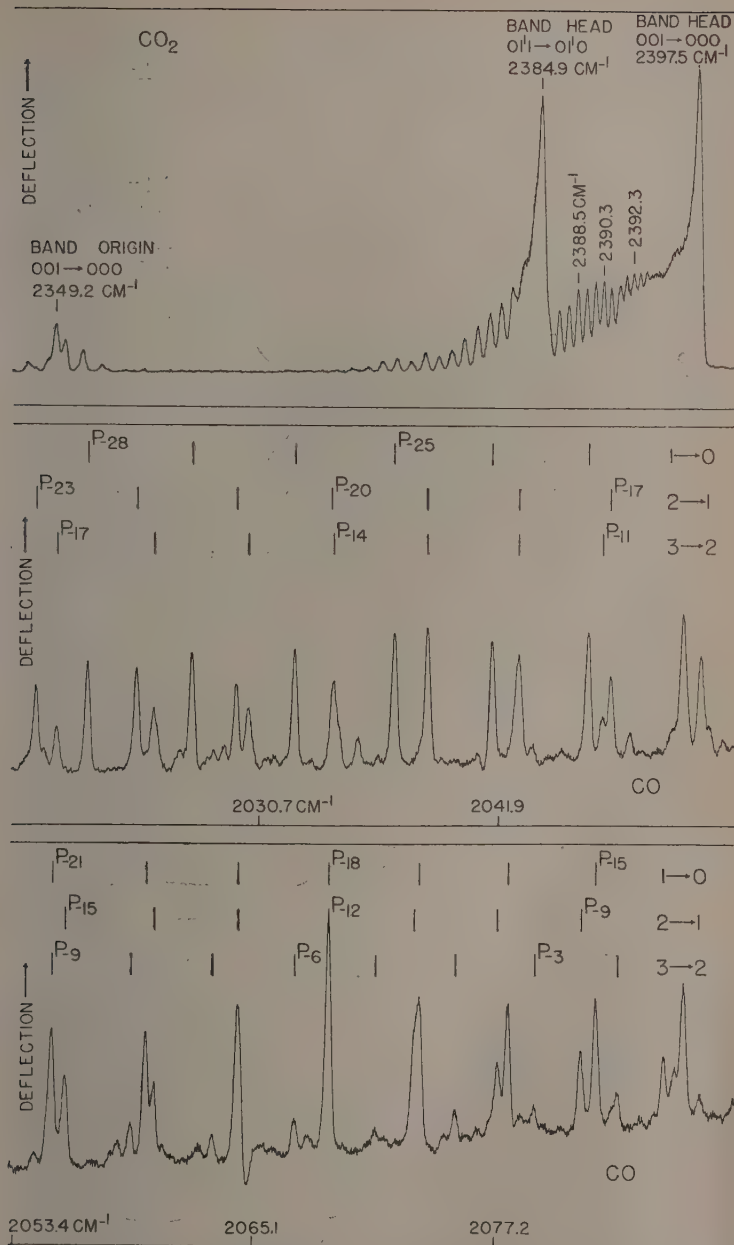


Fig. 2. Top spectrum, the infrared emission of the CO₂ band heads. Second and third spectra, the infrared emission spectrum of the P-branch of the CO band.

In the lower part of Fig. 2 some rotational emission lines of the fundamental band of CO are shown. These lines are part of the *P* branch from the three transitions, $1 \rightarrow 0$, $2 \rightarrow 1$, and $3 \rightarrow 2$. The lines of the $1 \rightarrow 0$ band can be identified to $J = 54$ in the *P* branch. The emission lines of H₂O overlap in this region and make it difficult to trace the band beyond $J = 54$.

There are several methods for the measurement of temperature of flames. In addition to the intensities of the rotational lines, the vibrational intensities may be used for calculating temperature. Another method, called the line reversal method, has been used by many observers. This method has been discussed in a number of publications and it will not be described here¹.

The temperature of a flame has been determined by measuring the radiation from incandescent particles within the flame⁹. The method consisted in measuring the intensities of the ultraviolet continuum at two wavelengths chosen in regions comparatively free from molecular bands. Fuel-rich oxy-acetylene flames were measured because they contained the desired incandescent particles. Two interference filters were used to isolate two narrow bands of radiation at 3541 and 4140 Å. The intensities from the flame in these two regions were determined by comparison with a calibrated tungsten ribbon lamp containing a quartz window. After the data was reduced it was found that the temperature of the flame as measured by the incandescent particles reached about 2700° K when the flame was a brilliant white and near the point of the appearance of the blue clear flame. For a yellow flame which was obtained by reducing the amount of oxygen the temperature was determined to be about 2250° K. The quantity of acetylene and oxygen which was fed in the flame was measured, and it was possible to reproduce the conditions of the flame.

Another set of measurements was also made on the incandescent acetylene flame. The relative infrared energy was determined by scanning the spectrometer over the region from 0.7 to 3 microns. With the same fuel to oxygen ratio which was used in obtaining the temperature of 2700° K by the ultraviolet continuum the maximum of radiation was observed at 1.10 μ . By the use of the radiation law $\lambda T = 2894$ (microns-degrees K) a temperature of 2630° K is obtained. This value is in good agreement with the ultraviolet continuum method. In using the maximum peak method of temperature determination it was assumed that the emissivity of the particles was constant for the spectral region around the maximum. If the emissivity is increasing in value with increasing wavelength the maximum of radiation will be shifted to longer wavelengths. This shift of the maximum would cause the calculated temperature to be too low. A small change in emissivity with wavelength would produce a small error of the calculated temperature.

With fuel ratios almost equal to those used in the above measurements the spectrum of OH was obtained. It was found that the OH vibrational and rotational temperature corresponded to 2600°K with a possible error up to $\pm 200^{\circ}\text{K}$. Within the error of $\pm 200^{\circ}\text{K}$ which is estimated for the three different methods, there is agreement in the determination of the temperature of the flame.

Further measurements of flame spectra should be continued along three lines. First, the region from 3 to 5 microns should be studied to see if the spectra of any additional molecules or radicals are present in this region besides the spectra of H_2O , CO , CO_2 , and OH. A preliminary scanning of the region of 3.3 to $3.6\ \mu$ has shown the presence of several bands. These bands may arise from higher energy transitions of the heated methane molecule or may arise from another group. In order to decide this, the rotational lines of the bands will need to be resolved and this will require a very sensitive detector. Second, the flames from other fuels than hydrocarbons should be measured. The hydrocarbon fuels always contain in flame gases large amounts of H_2O , CO_2 , and CO . Other types of fuels such as CS_2 would contain an entirely different set of molecules which could be observed in emission. Third, the intensity of bands in emission and half-widths of lines measured for different quantum changes or J values should lead to a better knowledge of collisions between molecules. So far the qualitative observation of the spectra and their identification has been emphasized.

Summary.

This paper presents a summary of recent work on the emission spectra of hydrocarbon flames in the region from 1 to 5.5 microns. The temperature of flames as determined by intensities of the infrared rotational and vibrational bands is found to be about 2600°K . Further temperature measurements on the incandescent particles in an oxyacetylene flame have been made and it was found that the values determined agree with those obtained from the spectral measurements.

Zusammenfassung.

Eine Übersicht neuerer Arbeiten über Emissionsspektren von Kohlenwasserstoff-Flammen im Gebiet von 1 bis 5,5 Mikron wird gegeben. Die Messung der Intensität der infraroten Rotations- und Vibrationsbanden ergab eine Flammentemperatur von etwa 2600°K . Weitere Temperaturmessungen wurden an unverbrannten Teilchen in einer Acetylen-Sauerstoff-Flamme vorgenommen. Die dabei erhaltenen Werte stimmen mit den spektrometrischen Messungen überein.

Résumé.

On présente dans cette communication un résumé des travaux récents sur le spectre d'émission des flammes dans la région spectrale de 1 à 5,5 microns.

La température des flammes est déterminée à partir des intensités des bandes infra-rouges de vibration et de rotation; elle est environ 2600° K. On a fait d'autres mesures de température de particules incandescentes dans une flamme oxy-acétylénique; les valeurs trouvées sont en bon accord avec celles qu'on déduit de mesures spectrales.

Diskussion.

H. Wieland (Zürich): Wissen Sie etwas über die Struktur der Molekel CH_2 und CH_3 ?

H. Plyler: Wir wissen nichts. Die Spektren von CH_3 und CH_2 werden durch Spaltung von Methan erhalten, eine Aussage ist daher nicht möglich.

H. Wieland: Sind Sie sicher, daß die von Ihnen gefundenen Banden durch CH_2 und CH_3 verursacht werden?

H. Plyler: Ja, aber entweder von CH_2 oder von CH_3 .

H. Terenin (Leningrad): Ich möchte darauf hinweisen, daß man IR-Emissionsspektren mehratomiger Molekel organischer Verbindungen einfach durch Erwärmen auf 100 bis 200° bekommen kann. Das wurde erstmalig 1946 durch eine amerikanische Forschergruppe angewendet.

References.

¹ A. G. Gaydon, Spectroscopy and Combustion Theory. London: Chapman and Hall. 1948.

² C. R. Bailey and K. H. Lih, Trans. Faraday Soc. **25**, 29 (1929).

³ H. Rubens and E. Aschkinass, Ann. Phys. Chem. **64**, 584 (1898).

⁴ W. E. Garner and C. H. Johnson, Phil. Mag. **3**, 97 (1927).

⁵ Earle K. Plyler, Science **107**, 48 (1948).

⁶ Energy Transfer in Hot Gas. National Bureau of Standards Circular 523 (1954), p. 57.

⁷ Earle K. Plyler and Henry J. Kostkowski, J. Opt. Soc. Amer. **42**, 360 (1952).

⁸ J. G. Phillips, Astrophys. J. **107**, 389 (1948).

⁹ Earle K. Plyler and C. J. Humphreys, Nat. Bur. Stand. J. Research **47**, 465 (1951).

C. N. R. S., Laboratoire de Bellevue, Seine-et-Oise, France.

Progrès récents dans l'étude de l'ultraviolet lointain.

Par

B. Vodar et J. Romand.

Avec 12 Figures.

(Reçu le 25 Janvier 1955.)

La région spectrale dont nous voulons parler est celle qui prolonge au-dessous de 2000 Å l'ultraviolet vers les rayons X (voir Tableau I); la limite assez artificielle de 2000 Å correspond au début de l'absorption atmosphérique (celle de l'oxygène), de sorte que cette partie du spectre ultraviolet peut s'appeler également « ultraviolet à vide » car pour l'étudier, on doit placer tous les appareils dans un vide élevé. Peu de travaux ont

Tableau I. Tableau général des longueurs d'onde λ , des nombres d'onde ν et des énergies V dans l'ultraviolet lointain.

λ Å	ν cm ⁻¹	V ev	
2000	— 5.10 ⁴ —	6,16 —	
1850	_____	_____	_____ _____ _____ _____
1250	_____	_____	
1050	_____	_____	_____ _____

limite transparence air
U. V. Schumann
 limite transparence CaF₂
 limite transparence LiF
 (le réseau devient obligatoire)
U. V. Lyman
U. V. Millikan
 Réseau tangent de préférence
 (pouvoirs réflecteurs très faibles)
 ↓

été faits jusqu'ici dans cette région depuis sa découverte par étapes successives par *Schumann* puis *Lyman* et enfin *Millikan*, et les travaux classiques qui suivirent: réseau en incidence rasante (*Thibaud*) spectres des atomes fortement ionisés (*Eclén*) etc.¹⁻⁴. Ces dernières années seulement, on a assisté à un développement rapide et à la détermination de quelques

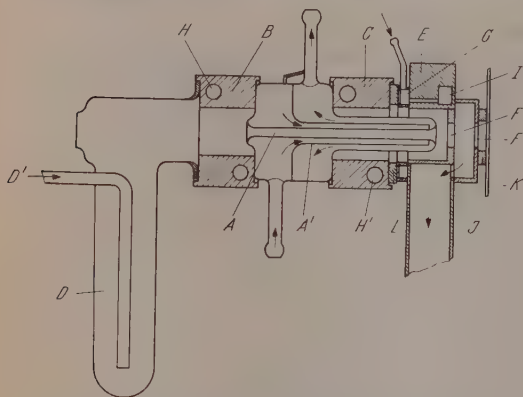


Fig. 1. Lampe à décharge sans fenêtre. On distingue en *A* le capillaire en quartz fondu dans lequel se produit la décharge; en *B* et *C*, les électrodes en aluminium refroidies par la circulation d'eau *H*; en *E* la pièce permettant le repompage du gaz entre les fentes *F* et *F'* situées devant la fente de l'appareil dispersif.

données fondamentales (par ex. la transmission de l'air) qui faisaient totalement défaut⁵. Dans le temps limité qui est mis à notre disposition, nous ne pouvons que nous borner presque exclusivement à la description des travaux de notre propre groupe comprenant *V. Schwet-zoff*, Mlle *N. Astoin*, Mme *Johannin-Gilles* et Mme *J. Robin-Salomond*. Le progrès essentiel est l'introduction des mesures spectrophotométriques (photographiques ou photoélectriques).

Nous bornerons cette rapide revue à la description des progrès dans les méthodes et les techniques; nous commencerons par les sources de lumière.

Sources.

La source de *Lyman* (puissante décharge d'un condensateur dans un gaz à travers un tube capillaire) est toujours la seule source donnant un spectre continu dans tout l'ultraviolet. Le rôle du gaz n'est pas bien établi car l'émission ne semble pas dépendre de sa nature. Les vapeurs de la paroi du capillaire jouent un rôle car le capillaire s'use et son diamètre augmente. Parallèlement, l'intensité du fond continu décroît. On a obtenu une source d'intensité plus stable en faisant le tube capillaire dans un matériau réfractaire tel que l'alumine⁶; une autre solution pour accroître la constance de l'émission est peut être l'accroissement du diamètre du tube à décharge, une même usure de la paroi jouant alors un rôle moindre⁷.

Quand un spectre continu n'est pas absolument indispensable, on préfère au lieu de la décharge en impulsions de *Lyman*, employer une décharge entretenue usuelle comme celle de la lampe à hydrogène classique.

Ces décharges donnent généralement un spectre de bandes quoiqu'exceptionnellement on obtient également un spectre continu (par ex. H_2 au-dessus de 1650 Å, He entre 600 et 1100 Å); dans le cas de H_2 le spectre continu qui s'arrête à 1650 Å se poursuit par un spectre de bandes assez serrées et intenses pour servir de fond à des mesures d'absorption. A titre d'exemple une lampe de forte puissance sans fenêtre et de forme compacte est représentée Fig. 1 (voir réf. 8). Pour prolonger le spectre vers les courtes longueurs d'onde, il faut augmenter l'excitation, ce qu'on obtient en faisant des décharges entretenues d'un condensateur à travers une lampe du type ci-dessus. En réglant soigneusement les conditions



Fig. 2. Électrodes (de cuivre) montées sur carbone en vue d'obtenir une étincelle «glissante» dans le vide.

d'excitation et la pureté du gaz⁹ on obtient une émission stable d'un spectre de raies atomiques dont on peut varier le nombre en changeant la nature du gaz et l'excitation.

La source classique pour obtenir un spectre de raies intense est l'étincelle dans le vide de *Millikan*, où l'excitation est très forte (spectres de Cu XIX observé par *Edlén*). Elle exige des champs très élevés nécessaires à l'initiation de la décharge dans le vide et même avec des potentiels de 10^4 à 10^5 volts l'intervalle disruptif reste faible; le fonctionnement est irrégulier et l'émission instable. On connaissait depuis longtemps l'avantage des étincelles dites «glissantes» dans l'air atmosphérique ces étincelles qui glissent à la surface d'un isolant ou d'un semiconducteur («Halbleiterfunken») se propagent par une sorte de front de potentiel et pour cette raisons parcourent des intervalles longs pour des potentiels modérés. Nous avons remplacé l'étincelle de *Millikan* par une «étincelle glissante» dans le vide; le potentiel disruptif est abaissé et l'émission lumineuse est stable^{10,11}; dans notre dispositif original, l'étincelle se forme entre deux colliers métalliques sur une tige de carbone (Fig. 2).*

* Au Laboratoire d'*Edlén* (Lund) *Bockasten*¹² a utilisé récemment une étincelle sous vide pour l'étude du spectre visible; dans cette réalisation, l'étincelle «glisse» sur la surface intérieure d'un oxyde réfractaire.

Les raies, dans ce type de décharge sont fines étant peu élargies par effet Stark. La Fig. 3 représente un spectre d'une de nos étincelles glissantes sur

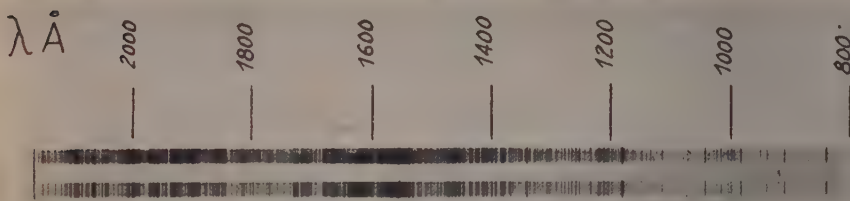


Fig. 3. Spectre d'une étincelle glissante entre électrodes de fer sur carbone. Ce spectre a été obtenu avec un réseau concave en incidence normale. On remarquera que la dispersion est sensiblement constante. Dans les courtes longueurs d'onde, les raies intenses sont principalement des raies du carbone.

carbone, les électrodes étant en fer et le spectrographe étant un appareil à réseau en incidence normale; la Fig. 4 correspond à une étincelle sur carbone avec électrodes d'uranium, le spectrographe étant à réseau en

Deuxième ordre



Premier ordre

Fig. 4. Spectres d'une étincelle glissante entre électrodes d'uranium sur carbone. Ce spectre a été obtenu avec un réseau concave en incidence rasante. On remarquera particulièrement la superposition du premier et du deuxième ordre (deux échelles de longueur d'onde). Outre les raies de l'uranium, on observe également certaines raies intenses de l'oxygène (238 Å par exemple). La dispersion augmente quand la longueur d'onde diminue.

incidence rasante, la richesse en raies du spectre est telle qu'il convient très bien comme fond pour l'étude des spectres d'absorption, mais le dépouillement est pénible.

Rappelons qu'on peut également remplir une chambre à étincelle d'un gaz transparent et soit la munir d'une fenêtre, soit repomper le gaz, soit le laisser pénétrer dans le spectrographe; on excite alors l'étincelle dans les conditions habituelles^{13,14} mais ce type de source a des applications moins générales que l'étincelle dans le vide.

Matériaux optiques.

Assez fréquemment, on trouve des échantillons de quartz cristallin encore bien transparents à 1500 Å sous une épaisseur de 1 cm. Le meilleur quartz fondu («Homosil» ou «Ultrasil») est presque aussi transparent. Les cristaux optiques artificiels de corindon (saphir blanc: Al_2O_3) transmettent jusqu'à 1450 Å. Les cristaux artificiels de fluorures alcalins ou alcalinoterreux rendent de grands services car la fluorine optique naturelle (CaF_2) était devenue pratiquement introuvable. Mais ils doivent être très parfaits et très purs pour être utilisables dans la région de *Schumann*: on atteint 1250 Å avec la fluorine et 1050 Å avec le fluorure de lithium. Mais la fluorine est moins attaquable et plus dure et par suite, d'emploi plus agréable. Au-dessous de la limite du fluorure de lithium, on ne connaît aucun solide transparent sous des épaisseurs macroscopiques. Cependant, on peut réaliser des films très minces (200 Å) transparents entre 1200 et 100 Å et qui soient à peu près étanches, et résistent à des pressions de quelques millimètres de mercure¹⁵. Ces films sont faits par évaporation dans le vide; le monoxyde de silicium SiO déjà employé pour la protection des miroirs semble particulièrement intéressant.

Emulsions photographiques.

La gélatine absorbe déjà dans l'ultraviolet moyen de sorte que les émulsions usuelles doivent être recouvertes d'une couche fluorescente pour être utilisées dans l'ultraviolet lointain. Une huile peut convenir mais le salicylate de sodium convenablement étendu¹⁶ est le plus efficace. Il convient au moins jusqu'à 500 Å, au-dessous le rendement de la fluorescence deviendrait plus faible. La Société Kodak vend aux États-Unis des plaques sensibilisées par des vernis spéciaux et prêtes à l'emploi dans l'ultraviolet lointain. Les plaques directement sensibles doivent être pauvres en gélatine. Les plus anciennes émulsions de ce type sont celles réalisées par *Schumann*; les plaques *Schumann* sont peu employées maintenant mais par contre, on utilise couramment des émulsions contenant peu de gélatine, les plaques Q Ilford à couche sensible superficielle et surtout les nouveaux films SWR Kodak qui sont particulièrement sensibles dans la région des courtes longueurs d'onde.

Photométrie photographique.

La photométrie était très peu développée dans l'ultraviolet à vide. De sérieux problèmes se posaient pour la gradation des clichés car les sources sont souvent à impulsions et ne se prêtent donc pas à l'emploi des réducteurs d'intensité neutres classiques telles que les secteurs tournants usuels. Cependant de tels secteurs ont été employés avec des décharges entre-

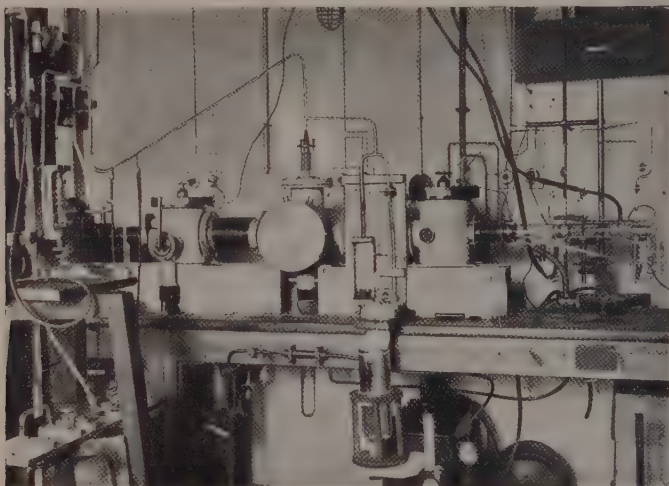


Fig. 5. Dispositif pour études d'absorption dans la région de *Schumann*. A droite, la lampe à hydrogène, au centre la chambre contenant la cuve où se trouve l'absorbant ainsi que ses accessoires. Les deux autres chambres contiennent des dispositifs optiques (lentilles) destinées à focaliser le faisceau lumineux. A l'extrême gauche, on distingue le début du spectrographe (à réseau en incidence normale) dont l'ensemble n'est pas représenté sur cette vue. L'expérience représentée portait sur l'étude de l'absorption d'un gaz (ClH); l'appareil à gauche servait à distiller ce gaz.

tenues dans la région de *Schumann*¹⁷. Des méthodes indirectes de gradation avec une source indépendante (dans l'atmosphère) ont été surtout utilisées (voir réf. 32): on excite avec une source auxiliaire la couche fluorescente recouvrant la plaque et cela pour divers éclairagements gradués par l'une quelconque des méthodes habituelles. malheureusement, cette méthode ne convient bien qu'aux émulsions sensibilisées par une couche fluorescente. Un procédé plus général exige l'emploi de réducteurs neutres convenables. Les grilles photométriques conviennent très bien. Avec un spectrographe à réseau en incidence normale les grilles habituelles peuvent être utilisées, car, généralement, on peut les placer dans une région assez large du faisceau¹⁶. Il suffit de prévoir un mécanisme permettant de les placer successivement dans le faisceau. Fig. 5, ce mécanisme peut

être aperçu sur le côté gauche de la tourelle de gauche; les grilles sont placées juste après la lentille qui focalise la lumière sur la fente du spectrographe. Dans le cas où la partie utilisable du faisceau limineux est toujours de faible section, on a proposé l'emploi de grilles très fines telles que celles qui servent de support aux préparations en microscopie électro-

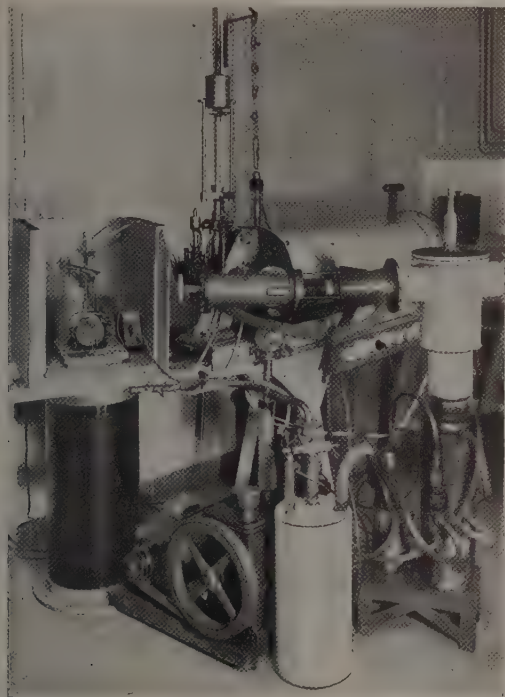


Fig. 6. Vue du spectrographe à réseau concave en incidence rasante. A droite, on aperçoit la pompe secondaire, à gauche, le condensateur et l'éclateur tournant. Entre la chambre à étincelles (source) et le réseau se trouve une tige coulissante portant différents échantillons dont on peut étudier l'absorption; cette tige est creuse et est remplie d'air liquide pour des études aux basses températures, on aperçoit en haut le réservoir à air liquide.

nique¹⁸; on peut alors avoir une définition suffisante de l'opacité de la grille même sur une surface de quelques mm² car les dimensions des mailles peuvent être $\frac{1}{20}$ mm $\times$ $\frac{1}{20}$ mm. De telles grilles sont encore neutres et conviennent en particulier à la gradation dans les spectrographes en incidence rasante; dans celui de la Fig. 6 les grilles peuvent être placées dans des logements ménagés dans une tige coulissante verticale; elles se placent ainsi juste derrière et très près de la fente, elles sont ainsi moins exposées aux projections pouvant provenir de l'étincelle.

Disposition générale des spectrographes - Dispositifs pour l'étude des spectres d'absorption. Cuves d'absorption et accessoires.

Les progrès dans la réalisation des spectrographes dans le vide pour l'ultraviolet lointain reflètent ceux de la technique du vide. Les joints de caoutchouc remplacent les anciens joints graissés ou mastiqués. En particulier, les vannes sont généralement des vannes commerciales à joints de caoutchouc. Les pompes commerciales à diffusion d'huile sont les plus employées. Toutefois, la «propreté» du vide est essentielle car une couche d'huile de quelques centaines d'Ångströms seulement sur le réseau ou le prisme suffit pour absorber complètement l'ultraviolet lointain. Nous préférons donc utiliser constamment un piège refroidi énergiquement entre le spectrographe et la pompe à diffusion. Nous avons employé jusqu'ici les pièges à air liquide dont la basse température n'est pas indispensable mais qui sont simples à réaliser, mais l'emploi de pièges à des températures de l'ordre de -70°C serait suffisant.

Les spectrographes modernes sont construits de telle sorte que lorsqu'on fait le vide les déformations dues à la pression atmosphérique n'aient pas d'action sur les réglages optiques. Dans ce but, le système optique est généralement disposé sur un banc formant console et tenant en porte à faux sur un statif massif constituant la tête du spectrographe; cette tête porte aussi les commandes des réglages qui doivent se faire sous vide (orientation et déplacement du réseau ou du prisme, mouvements du châssis et du cache etc.) une cloche glissant sur des rails vient coiffer l'ensemble du spectrographe en s'appliquant d'une manière étanche sur la tête.

Les spectrographes à prisme (LiF , CaF_2) sont de moins en moins employés. L'idée d'un prisme autocollimateur de *Féry* était séduisante car dans ce type de prisme l'optique est réduite au minimum et l'épaisseur de solide traversé est faible. Nous avons fait construire un spectrographe de ce genre avec un prisme en fluorure de lithium mais son pouvoir de résolution s'est montré mauvais, peut être à cause d'un manque d'homogénéité du fluorure de lithium artificiel qui a été utilisé. Des difficultés analogues ont été rencontrées par un expérimentateur britannique.

Pour des mesures d'absorption les expérimentateurs plus anciens (*Scheibe*, etc.) avaient surtout utilisé les dispositifs les plus simples (par ex. une cuve d'absorption reliant directement la source au spectrographe). Un des dispositifs que nous utilisons est représenté en Fig. 5; cette vue correspond à un ancien montage actuellement en reconstruction mais elle permet de comprendre la disposition adoptée; l'absorbant se trouve dans la tourelle centrale; la cuve d'absorption se trouve dans vide; dans l'expérience représentée le gaz à étudier est envoyé dans la cuve par le tube en verre que l'on aperçoit au-dessus de la tourelle. Dans une disposition de

ce genre, il est possible de chauffer ou de refroidir l'absorbant; c'est ainsi qu'en plaçant une cuve en silice «homosil» dans un enroulement chauffant il a été possible d'étudier le spectre de la vapeur d'eau jusqu'à 900°C dans la région de *Schumann*; d'autre part un dispositif cryostatique permet de condenser dans le vide un jet de vapeur sur une fenêtre transparente (CaF_2 par exemple) refroidie jusqu'à la température de l'azote

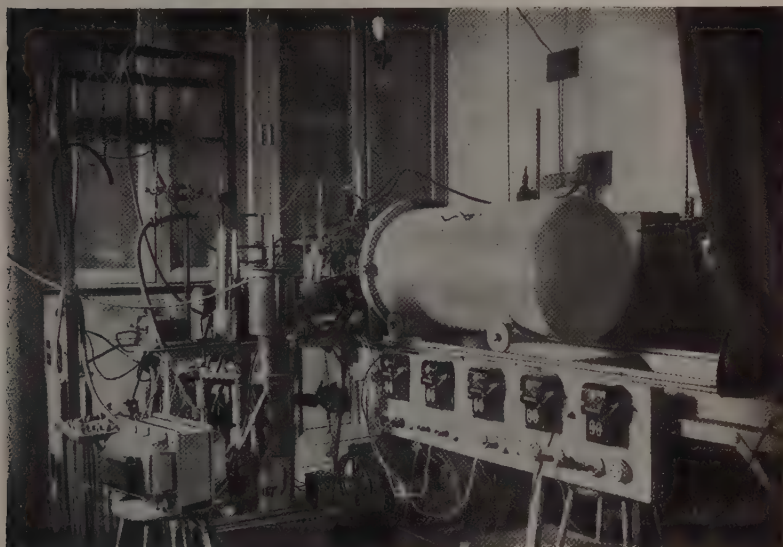


Fig. 7. Vue d'ensemble du monochromateur à réseau en incidence normale. A gauche, groupes de pompage du monochromateur et de la lampe sans fenêtre (décharge dans l'hydrogène ou l'hélium); la lampe est fixée à gauche sur la «tête» du monochromateur, en face de la fente d'entrée; la fente de sortie et les récepteurs photoélectriques sont derrière la tête et complètement invisibles sur cette figure (voir Fig. 9); la pompe à diffusion d'huile est surmontée d'un piège à air liquide.

ou de l'hydrogène liquide¹⁹. Grâce à ce cryostat, il a été possible d'étudier C_6H_6 , O_2 et N_2O solides. Dans le cas de la Fig. 5 la lumière est focalisée sur la fente à l'aide de deux lentilles ce qui limite la région spectrale mais facilite l'introduction de l'absorbant. Pour les longueurs d'onde les plus courtes on ne peut pas facilement, à cause des faibles pouvoirs réflecteurs employer de systèmes focalisateurs devant la fente: l'absorbant peut alors être placé derrière la fente et près de celle-ci; cette disposition est utilisée dans un spectrographe à réseau en incidence rasante (Fig. 6); l'absorbant, par ex. sous forme de pellicules très minces obtenues par évaporation sous vide, est placé dans des logements d'une tige verticale qui peut glisser dans des joints étanches; on aperçoit Fig. 6 l'extrémité

supérieure de la tige; en réalité la tige est creuse et communique avec un petit réservoir rempli d'air liquide, ce qui permet de refroidir les échantillons²⁰.

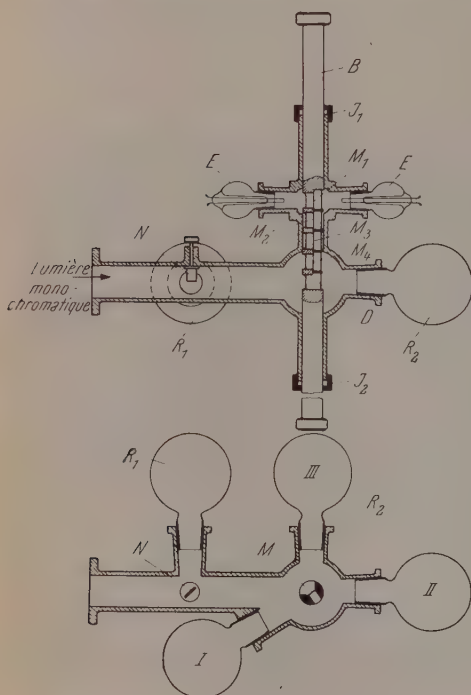


Fig. 8. Schéma du dispositif pour l'étude des pouvoirs réflecteurs. Les récepteurs photoélectriques sont disposés en I. pour la réflexion à 18° , II. pour la transmission directe, III. pour la réflexion à 45° . B tige coulisante portant les échantillons; E ampoules à évaporation pour la préparation des couches sur place; M échantillon à étudier.

Spectrophotométrie photo-électrique.

Un progrès important accompli dans ces dernières années est l'introduction des méthodes photoélectriques dans l'ultraviolet lointain. Précédemment, seul le monochromateur double à prismes de fluorine de Hilsch et Pohl avaient réellement servi et c'est avec cet instrument qu'avaient été faites les mesures classiques sur les halogénures alcalins dans la région de Schumann. D'autres monochromateurs à vide avaient été décrits mais ne semblent pas avoir été utilisés; cette circonstance est probablement une démonstration de la difficulté des mesures dans cette région spectrale. Cependant, ces dernières années plusieurs monochromateurs à réseau sous vide ont été construits et sont employés à diverses mesures. Ce sont

généralement des instruments dont le système dispersif est un réseau concave en incidence normale. Le monochromateur²¹ que nous utilisons depuis plusieurs années est précisément de ce type; le réseau aluminium sur verre a 1 m de rayon de courbure; récemment, nous avons spécialement étudié le procédé de focalisation c. à d. le couplage de la rotation et de la translation du réseau assurant la mise au point du spectre sur la fente de sortie²²; ce nouveau procédé paraît supérieur à ceux qui avaient été envisagés jusqu'ici (voir par ex. ²¹ et ²³).

On peut avec un monochromateur utiliser diverses sources mais les décharges entretenues ont été pratiquement seules employées jusqu'ici

parce que leur stabilité est meilleure. D'ailleurs, si l'on veut enregistrer la réponse photoélectrique, les sources discontinues (étincelles, décharges de *Lyman*), posent des problèmes d'amplifications très particuliers.

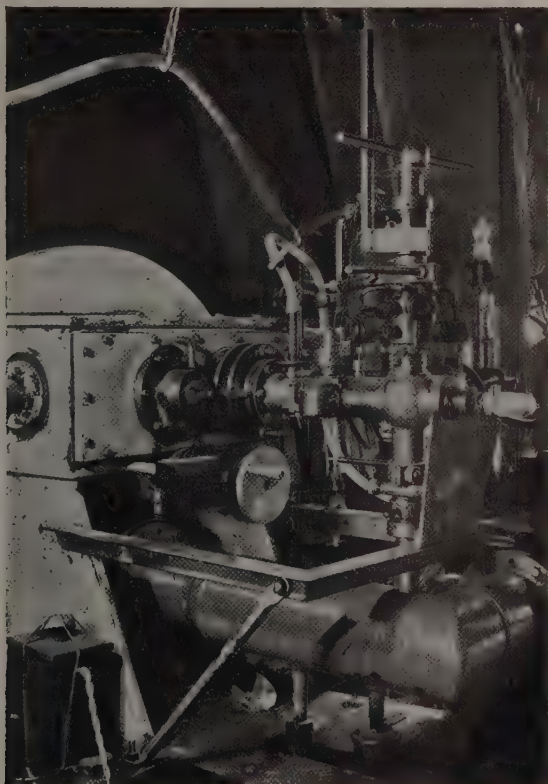


Fig. 9. «Tête» du monochromateur, fente de sortie et dispositif pour l'étude des pouvoirs réflecteurs. A gauche et en bas, la manivelle de «Monch» commandant le déplacement du réseau; au dessus, et à gauche une commande pour l'introduction de filtres optiques dans le faisceau, au voisinage de la fente de sortie, qui est dans l'axe horizontal du dispositif pour la mesure des pouvoirs réflecteurs: en bas la canalisation de pompage.

Hilsch et Pohl utilisaient comme récepteurs des cellules photoélectriques au sodium avec fenêtres de fluorine. Jusqu'à ces dernières années on n'avait pratiquement aucune indication sur les réponses d'autres surfaces photoélectriques au-dessous de 2000 Å. Pourtant cette région convient particulièrement bien aux récepteurs photoélectriques parce que tous les métaux y doivent être sensibles, les seuils photoélectriques connus

étant tous supérieurs à $2000 \text{ \AA}$, mais les rendements photoélectriques étaient tout à fait inconnus. Actuellement, on utilise deux méthodes: a) la méthode de l'écran fluorescent; un tel écran est placé dans le vide et fluoresce sous l'action des rayons de courtes longueurs d'onde; la



Fig. 10. Vue d'un multiplicateur d'électrons à fenêtre de quartz mince soufflée. En bas: les connexions des étages multiplicateurs; en haut: la sortie de l'anode. On distingue les douze étages multiplicateurs isolés par des rondelles intercalaires en stéatite; le raccordement au monochromateur se fait sous vide grâce au rodage qu'on aperçoit à droite.

lumière de fluorescence visible ou l'ultraviolet proche sort à travers une fenêtre de verre ou de quartz et est reçue par un récepteur photoélectrique usuel, généralement un photomultiplicateur commercial situé dans l'air; cette méthode est la plus simple, n'exigeant pas la réalisation de photomultiplicateurs spéciaux; elle n'est limitée par aucune fenêtre et s'applique jusqu'en dessous de $1000 \text{ \AA}$; le salicylate de sodium donne les meilleurs résultats^{24, 21}; on a montré³⁰ que le rendement quantique du salicylate

est indépendant de la longueur d'onde dans l'ultraviolet lointain; ce résultat permet de déterminer la répartition énergétique spectrale de la lumière sortant du monochromateur; c'est ainsi qu'a été établie la courbe de la Fig. 12.

b) dans la méthode directe on utilise un récepteur photoélectrique directement sensible au rayonnement à détecter; dans ce cas, le

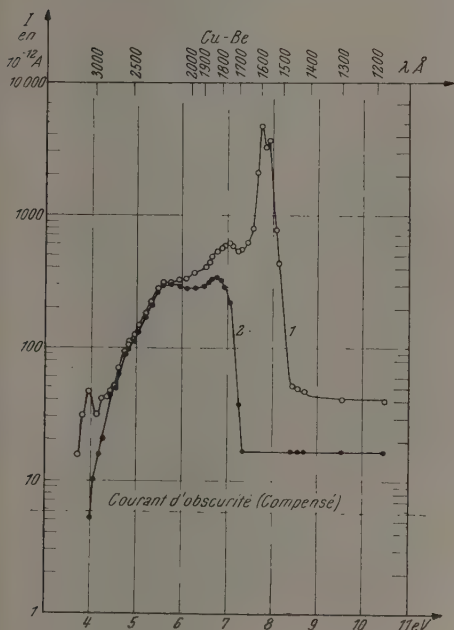


Fig. 11. Caractéristique spectrale d'un multiplificateur à alliage Cu-Be en fonction de l'énergie des photons émis par une lampe à hydrogène (courant 0,8 A, largeur de bande 10 Å). La courbe 1 étant obtenue directement et la courbe 2 après interposition d'un filtre en quartz coupant à 1700 Å pour supprimer l'interférence du spectre de second ordre dans la région du seuil photoélectrique (qui se situe vers 4 électronvolts).

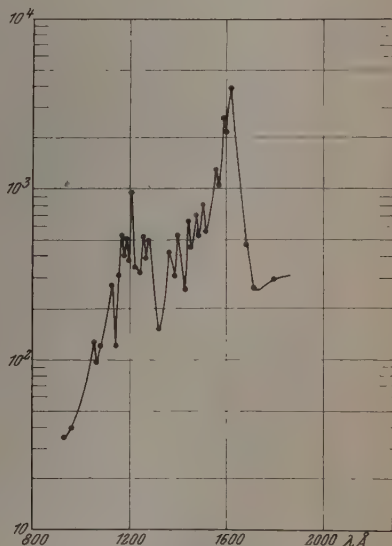


Fig. 12. Répartition énergétique à la sortie du monochromateur (de la Fig. 7) de la lumière d'une lampe à hydrogène sans fenêtre du type précédemment décrit (Fig. 3) en ordonnées les énergies en unités arbitraires.

récepteur doit être muni d'une fenêtre transparente ou ne pas avoir de fenêtre du tout. Des photocellules et des photomultiplicateurs à fenêtres en quartz «homosil» minces soufflées, transparentes jusqu'à 1450 Å ont été réalisés (Fig. 10), les surfaces sensibles étaient des couches complexes Cs sur argent oxydé et des couches aux antimoniures alcalins, connues pour leurs rendements photoélectriques élevés dans le visible; leurs rendements se sont montrés excellents également dans la région de Schumann^{25,26}. Une

autre surface très intéressante est celle de l'alliage cuivre-beryllium qui peut être exposé à l'air atmosphérique sans grand dommage; cela permet en principe d'utiliser un photomultiplicateur Cu-Be sans fenêtre²⁷ toutefois une étude complète et des perfectionnements des récepteurs sans fenêtre paraissent nécessaires avant qu'on puisse compter sur leur fidélité dans les mesures photométriques précises, aussi avons-nous jusqu'ici étudié et réalisé^{28, 25} simplement des photomultiplicateurs Cu-Be sous vide permanent avec fenêtre de quartz soufflée.

La comparaison de la méthode de fluorescence et de la méthode directe montre que le rapport signal sur bruit est meilleur pour cette dernière, même avec des récepteurs sensibles à la lumière visible; les récepteurs directs à seuil assez éloigné du visible sont encore meilleurs à ce point de vue; cela montre le rôle de la lumière parasite (diffusée, réfléchie et réémise par fluorescence). La lumière parasite est une gêne sérieuse dans l'ultraviolet lointain. La réduction de l'action de cette lumière est un problème important et encore peu étudié mais à la solution duquel on peut proposer plusieurs moyens.

Possibilité d'élimination de la lumière parasite.

Les difficultés viennent de la faible valeur des pouvoirs réflecteurs qui interdisent jusqu'ici les dispersions multiples au moins en incidence non rasante*.

Les principales possibilités sont:

a) amélioration de la qualité des réseaux par augmentation du pouvoir réflecteur (peut être platine au lieu d'aluminium) — par concentration et amélioration de la régularité des traits (des copies de réseaux faites par le nouveau procédé *Bausch et Lomb* donnent des concentrations dans l'ultraviolet lointain).

b) dans le cas des mesures photoélectriques on peut réduire l'effet de la lumière parasite par des procédés purement électriques; le choix d'un récepteur à seuil aussi éloigné que possible dans l'ultraviolet est une bonne précaution; cependant, on ne connaît guère de matériaux à seuils au dessous de 2000 Å; mais on peut appliquer aux photoélectrons émis un potentiel retardateur suivant la méthode classique dans le domaine des rayons X; seuls ceux animés de vitesses suffisantes donc émis par des photons assez énergiques, parviendront au collecteur; le récepteur ne sera donc sensible qu'aux longueurs d'ondes inférieures à un certain seuil variable à volonté²⁵. On obtient ainsi l'équivalent d'un filtre « passe haut » (en fréquences). Bien qu'envisagée il y a quelques années pour le

* Sauf dans la région de *Schumann* où la plupart des procédés classiques sont applicables c'est ainsi que notre monochromateur a été prévu pour usage éventuel en monochromateur double.

spectre visible²⁹) cette méthode est mieux adaptée à l'ultraviolet lointain où les énergies des photoélectrons sont beaucoup plus grandes.

c) il est bien connu qu'en spectrophotométrie photoélectrique on peut diminuer l'action de la lumière parasite par des procédés de modulation et d'amplification sélective. Ces procédés reviennent à moduler la lumière directe «utile» en ne modulant pas la lumière diffusée (par ex. grâce au «double passage» de *Walsh* employé en infrarouge) Mais un double passage n'est guère possible dans l'ultraviolet lointain. On est donc obligé d'introduire de nouvelles méthodes de modulation. On peut dire d'une manière concise qu'un mouvement relatif périodique du spectre par rapport à la fente sera généralement suffisant. En effet, la lumière parasite est assez uniformément répartie sur la surface du spectre de part et d'autre de celui-ci. Ainsi, dans un spectre à peu près stigmatique une oscillation de la fente parallèlement à elle-même dans son propre plan conduit à une modulation de la lumière du spectre, sans modulation appréciable de la lumière parasite non focalisée; cette «fente vibrante» paraît assez simple à réaliser, un autre mouvement (oscillation du prisme) conduisant à peu près au même résultat a été employé par *Price*³¹ récemment. Dans le cas d'un spectre très astigmatique (réseau tangent) une oscillation de la fente parallèlement au spectre semble seule possible, mais le procédé ne s'applique alors qu'à un spectre de raies assez isolées les unes des autres (modulation de chaque raie sans modulation du fond du spectre, qui comprend aussi bien l'émission continue, s'il y en a, que la lumière parasite).

Une variante de la méthode de modulation est la modulation de la réponse «utile» seule par modulation de la pression (ou éventuellement de la longueur) de l'absorbant; ce procédé, déjà employé dans d'autres régions spectrales, serait particulièrement utile dans l'ultraviolet lointain*.

Conclusion.

Dans le cadre de cet exposé de même que dans un exposé antérieur analogue⁵ il n'a été possible que de décrire les grandes lignes des méthodes expérimentales. Cependant des résultats importants ont déjà été obtenus

* Citons rapidement un procédé purement optique qui n'a pas encore été employé et qui tendrait à un but bien particulier, celui de l'élimination des courtes longueurs d'ondes (filtre «passe bas»); pour la réalisation de ce but une réflexion sous un angle convenable paraît une solution qui mérite d'être essayée; les longueurs plus courtes que celles correspondant à la région d'apparition de la réflexion totale seraient fortement affaiblies; un tel filtre, s'il s'avère pratique serait utile pour éliminer les spectres d'ordres supérieurs si gênants avec les réseaux en incidence rasante; en spectrophotométrie photoélectrique la combinaison de cette méthode avec celle des potentiels retardateurs (filtre «passe haut») permettrait l'isolement «électrooptique» d'une bande spectrale.

(données quantitatives sur les spectres d'absorption d'un certain nombre de substances inorganiques H_2O , ClH , BrH , NO , N_2O , H_2 , O_2 , N_2 , gaz rares etc.) et des données qualitatives sur de nombreuses vapeurs organiques. Pour situer l'importance de l'ultraviolet lointain du point de vue analytique, il suffit de rappeler que toutes les substances y absorbent, les gaz rares très intensément et généralement d'une manière fortement sélective. Le développement des méthodes d'investigation aussi bien photographiques que photoélectriques est maintenant assez avancé pour espérer que cette région spectrale si vaste jouera prochainement un rôle essentiel en analyse spectrochimique d'absorption et d'émission.

Résumé.

La spectroscopie de l'ultra-violet lointain, dans la région d'absorption par l'air n'a fait depuis la découverte de cette région, de progrès notables que pendant ces dernières années. On décrit les méthodes actuelles et leurs applications possibles, les sources et les méthodes employées pour l'analyse d'absorption, les applications en analyse d'émission telle que le dosage des métalloïdes à l'aide de raies situées dans cette région spectrale.

Zusammenfassung.

Die Spektroskopie des fernen UV, das von der Luft absorbiert wird, hat seit der Entdeckung dieser Region erst in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte erzielt. Es werden gegenwärtige Methoden und ihre mögliche Entwicklung beschrieben, ebenso Quellen und Methoden der Absorptionsanalyse, die bei der Emissionsanalyse Verwendung finden können, u. a. zur quantitativen Bestimmung von Metalloiden in diesem Spektralbereich.

Summary.

The spectroscopy of the far ultraviolet, which is absorbed by the air, has made considerable strides in the few years since this region was discovered. A description is given of the present methods and their possible development, along with sources and methods of absorption analysis, which can find application in emission analysis, including the quantitative determination of metalloids in this spectral region.

Bibliographie.

- ¹ H. Bomke, *Vakuum-Spektroskopie*, Leipzig: J. A. Barth, 1937.
- ² J. C. Boyce, *Rev. Mod. Physics* **13**, 1 (1941).
- ³ B. Vodar, Les utilisations des rayons ultraviolets. Centre de Perf. Tech. fasc. 726, ou *Chim. et ind.* **49**, 62, 124 (1943).
- ⁴ B. Vodar, Progrès récents dans l'étude du spectre ultraviolet. Centre de Perf. Tech. fasc. 1116 nov. 1943.
- ⁵ B. Vodar, C. r. du 16ème Congrès du GAMS 1953, 17.
- ⁶ J. Romand et B. Vodar, C. r. acad. sci., Paris **225**, 574 (1947).
- ⁷ W. R. C. Garton, *J. Scient. Instruments* **30**, 119 (1953).

- ⁸ *Simone Robin, Stéphane Robin et B. Vodar, J. physique Radium 13, 671 (1952).*
- ⁹ *Po Lee et G. L. Weissler, J. Opt. Soc. Amer. 42, 80 (1952).*
- ¹⁰ *B. Vodar and Nicole Astoin, Nature 166, 1029 (1950).*
- ¹¹ *Nicole Astoin, C. r. acad. sci., Paris 234, 2055 (1952).*
- ¹² *K. Bockasten, Comm. Conf. Intern. de Spectroscopie de Lund, Suède, Juillet 1954.*
- ¹³ *R. Servant, Ann. physique 12, 424 (1939).*
- ¹⁴ *A. G. Shenstone, J. Opt. Soc. Amer. 44, 749 (1954).*
- ¹⁵ *Nicole Astoin et B. Vodar, J. physique Radium 14, 424 (1953).*
- ¹⁶ *J. Romand, Ann. physique 4, 576 (1949).*
- ¹⁷ *J. R. Platt, H. E. Clark, A. A. Cohen et P. A. Caldwell, Rev. Sci. Instruments 14, 85 (1943).*
- ¹⁸ *Nicole Astoin et B. Vodar, J. physique Radium 14, 494 (1953).*
- ¹⁹ *J. Romand et B. Vodar, J. physique Radium 12, 631 (1951).*
- ²⁰ *Nicole Astoin, J. physique Radium 12, 695 (1951).*
- ²¹ *Simone Robin et B. Vodar, J. physique Radium 12, 634 (1951).*
- ²² *Simone Robin, J. physique Radium 14, 551 (1953).*
- ²³ *F. S. Johnson, J. Richardson, R. Tousey and N. Toran, J. Opt. Soc. Amer. 41, 696 (1951).*
- ²⁴ *F. S. Johnson, K. Watanabe et R. Tousey, J. Opt. Soc. Amer. 41, 702 (1951).*
- ²⁵ *V. Schwetsoff, Rev. gén. électr. 63, 71 (1954).*
- ²⁶ *V. Schwetsoff, Simone Robin et B. Vodar, J. physique Radium 13, 369 (1952).*
- ²⁷ *E. R. Piore, G. G. Harvey, E. M. György et R. H. Kingston, Rev. Sci. Instruments 23, 8 (1952).*
- ²⁸ *V. Schwetsoff, Simone Robin et B. Vodar, J. physique Radium 13, 369 (1952).*
- ²⁹ *G. C. Sziklai and A. C. Schroeder, J. Appl. Physics 17, 763 (1946).*
- ³⁰ *D. M. Packer et C. Lock, J. Opt. Soc. Amer. 41, 699 (1951).*
- ³¹ *W. C. Price, J. Opt. Soc. Amer. 43, 924 (1953).*
- ³² *G. L. Weissler, Po Lee et I. Mohr, J. Opt. Soc. Amer. 42, 84 (1952).*

Centre d'études et recherches des charbonnages de France, Verneuil.

Analyse spectrale des poudres non conductrices,
et en particulier de la silice et des silicates par émission ultraviolette et
absorption infra-rouge.

Par

G. A. Monnot.

Avec 14 Figures.

(Reçu le 8 novembre 1954.)

Le laboratoire de spectrographie du CERCHAR répond à des besoins analytiques très variés; par exemple, de l'analyse spectrale de routine sur fleurets de mine à des recherches plus spéculatives telles que l'absorption infra-rouge des charbons ou l'absorption ultraviolette du plasma sanguin.

Cet exposé sera limité à une partie des recherches couvrant seulement les produits solides non conducteurs, en laissant de côté les analyses purement biologiques.

Importance de la silice et des silicates naturels.

Les études faites dans divers laboratoires ont conduit à admettre que le risque de silicose était dû à des atmosphères poussiéreuses, contenant des particules fines, dont l'analyse décèle de fortes teneurs en silice libre. On constate que la gravité des pneumoconioses décroît selon un classement dû à *Landwehr*¹, qui montre l'influence de la nature des poussières:

Tableau I. Influence de la nature des poussières retenues dans les poumons sur la gravité des pneumoconioses.

	pneumoconioses
Quartz	grave
Feldspath	moyenne
Mica (Séricite)	moyenne
Kaolin	moyenne
Charbon	bénigne
Calcite (CO ₃ Ca)	nulle

La granulométrie des poussières est également déterminante dans les fibroses. De nombreux auteurs, dont *Gessner* et *Ruttner*; *Policard* et *Collet*³; *Bedford* et *Warner*² ont retrouvé des poussières phagocytées $< 3,5 \mu$, dont des exemples de répartition sont donnés dans le Tableau II.

Tableau II. Exemples de répartition des dimensions des particules trouvées dans des tissus fibreux silicotiques.

Dimensions en microns	%	Dimensions en microns	%
$< 0,4$	48,4	$< 0,05$	33
$< 0,8$	86,3	$< 0,1$	53
$< 1,2$	97	$< 0,25$	85
$< 1,6$	99,3	$< 0,5$	94
< 2	99,9	< 1	99
$< 2,5$	100	$< 1,5$	100
Microscopie optique		Microscopie électronique	
<i>Th. Bedford</i> et <i>C. G. Warner</i>		<i>A. Policard</i> , <i>A. Collet</i> et <i>L. Ralyte</i>	

Il est nécessaire de connaître la pureté des produits, qui sont utilisés dans l'expérimentation animale, par tests intrapéritonéaux, ou par voie aérienne, aussi bien que la composition des poussières inhalées par les mineurs.

I. Analyse spectrale d'émission.

Les analyses spectrales d'émission comportent d'une part des contrôles de pureté et d'autre part des analyses centésimales sur des schistes, cendres de charbons.

a) Contrôle de pureté.

Nous rappelons que *F. A. Pohl*⁵ a fait des recherches spectromicrochimiques poussées à une très grande sensibilité sur les traces métalliques dans les eaux, matières végétales, sols et roches. Cette méthode combine l'extraction des complexes métalliques par des réactifs tels que dithizone, oxyquinoléine avec l'analyse spectrale: elle atteint une sensibilité très grande.

Notre but n'était pas le même et nous n'avons pas besoin d'une telle sensibilité, et en particulier, il ne nous est pas utile de séparer les métaux lourds riches en raies, tel que le fer, puisque le pouvoir séparateur du spectrographe est suffisant; nous évitons autant que possible les mises en solution en travaillant directement sur les poudres réfractaires.

Le Tableau III montre quelques uns des produits analysés pour le contrôle de leur pureté, portant sur des teneurs inférieures au 1%:

Tableau III.

Exemples de produits analysés en émission:

Silice de condensation — Gel de silice — Silicagel
 Quartz de différentes origines — Tridymite — Cristobalite
 Kieselguhrs divers — Kaolins divers — Micas divers
 Poudres siliceuses (nettoyage abrasif)
 Feldspath — Talc — Sables de fonderie
 Calcite — Phosphates — Spaths fluor —
 Litharge — Alumine (nettoyage abrasif)
 Acides siliciques de dissolution, de concentration, d'électrolyse.

Ces analyses ont fait déjà l'objet d'une publication dont je rappellerai les principaux points techniques⁴.

Les étalons sont synthétiques et réalisés par mélange broyage de poudre d'oxydes avec des teneurs décroissantes en impuretés par rapport

à la matrice de base: silice, fluorine . . . spectralement pure.

La finesse des poudres analysées peut avec avantage atteindre 100 mailles (100 μ), si l'échantillon est homogène ce qui est le cas des minéraux naturels. Pour les étalons, il est préférable de travailler sur des poudres en mélange jusqu'à 35 μ (450 mailles); l'homogénéité croît avec la finesse.

Les dilutions les plus fortes sont faites en deux étapes; la dilution à 0,01% est réalisée à partir de celle à 0,1% par exemple; en effet, les très fortes dilutions directes de solides en poudre n'apportent pas une répartition homogène.

Les étalons et échantillons sont mélangés au double de leur poids de graphite et étincellés au régime 940 V, 3,0 A donné par la multisource A. R. L.

Les courbes d'étalonnage (exemples Fig. 1) sont construites avec les intensités relatives des raies du métal de l'oxyde dosé à celle de la matrice de base. La précision statistique atteinte est de ± 5 à $\pm 10\%$, selon les métaux pour des teneurs allant de 10 mg à 10 g au kilogramme.

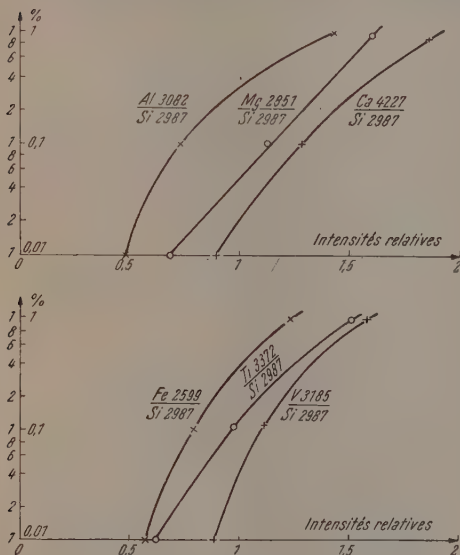


Fig. 1. Analyse semi-quantitative de faibles teneurs dans les roches.

Nous utilisons un moyen simple de contrôle de l'homogénéité d'un étalon ou d'un échantillon; nous enregistrons 18 à 36 spectres (1 ou 2 films traités ensemble), dont on calcule la précision statistique.

Par exemple, impuretés d'oxyde de fer dans un quartz:

Si 2519/Si 2516	Fe 2546/Si 2881
$ \sigma $ Si/Si = 2,5	$ \sigma $ Fe/Si = 3,5
ou encore — — 3,5	— — — 3

L'homogénéité est bonne si les deux rapports sont équivalents. Si le rapport Fe/Si est nettement supérieur au rapport Si/Si, le mélange ou le minéral est hétérogène;

$$\begin{array}{ccc} \text{Si/Si} = 2 & \text{pour Fe/Si} = 10 & \text{ou bien} \\ \text{— — —} = 4 & \text{— — —} = 12. & \end{array}$$

Un broyage plus poussé peut nous ramener aux premiers cas examinés.

b) Analyses quantitatives de fortes teneurs.

Les poussières de mine incinérées, les cendres de charbon sont de composition assez variée ainsi que le montrent les limites approximatives données dans le Tableau IV.

Tableau IV.

SiO ₂	20—55%	Eléments principaux
Al ₂ O ₃	20—40%	
Fe ₂ O ₃	5—30%	
MgO	0,5—5%	
CaO	1—15%	
Na—K—V—Zn—Mn—Ti	Eléments secondaires < 5%	
Ga—Ge—Be—Ba—Mo—Cu—Co—Cr	Eléments à l'état de traces < 0,01%	
Pb—Sn—La—Hf et terres rares	en général.	

Nous avons soustrait le dosage des alcalins de l'analyse spectrale photographique et obtenons de meilleurs résultats par photométrie de flamme: mise en solution de 500 mg d'échantillon avec acide fluorhydrique-perchlorique, évaporation à sec et reprise à l'acide chlorhydrique dilué. Les dosages par flamme propane-air donnent une précision de 2 à 1% sur la teneur, ce que nous n'avons pu atteindre par voie graphique: la teneur pouvant varier elle-même de 0,3 à 10% en K₂O et Na₂O.

Le problème général du dosage des silicates a été traité par de nombreux auteurs ces dix dernières années. Nous rappellerons simplement les travaux de Addink¹⁴, Ahrens⁶, Baldi¹⁷, Castro⁸, Carlson⁹, Gillis¹⁰, Hegemann¹¹ et nous nous excusons d'en omettre.

Cette abondance de travaux prouve justement la complexité des problèmes posés, tenant à la diversité des matériaux analysés. Nous n'aborderons que quelques uns de ces problèmes en indiquant la façon dont nous les avons résolus, sans qu'il nous soit possible d'entrer dans les détails.

Homogénéité.

Le problème de l'homogénéité est facilement résolu dans le cas des roches compactes naturelles, où les différences sont traduites immédiatement dans l'apparence structurale macro ou microscopique.

Les cendres de charbon, au contraire, sont la juxtaposition des cendres primaires, c'est-à-dire des cendres normales des végétaux ayant contribué à former la houille et des cendres secondaires provenant des minéraux extérieurs stratifiés dans la houille.

Nous rappelons à ce sujet que les schistes cuits et les cendres volantes peuvent trouver une intéressante application dans la fabrication de produits réfractaires: ou comme substitut de la pouzzolane naturelle dans les bétons, ainsi que le montre par exemple Charrin¹⁵ dans un article récent.

L'incinération normalisée (825° C) aboutit d'ailleurs à la juxtaposition des produits différents que l'on peut séparer à la pince en s'aidant d'une loupe et dont les

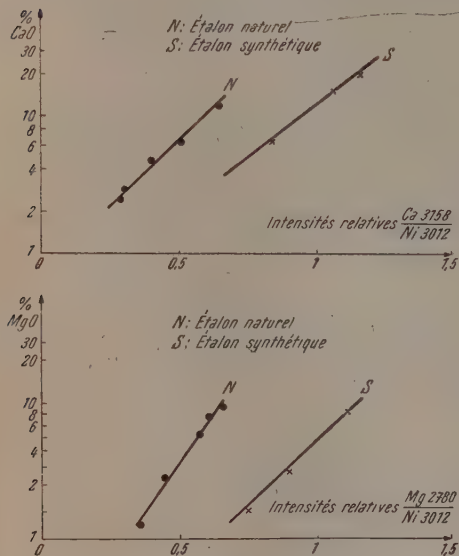


Fig. 2. Comparaison des étalons synthétiques et naturels.

compositions sont très variées. Des incinérations oxydantes ménagées: 400—450° C sont parfois nécessaires pour éviter le départ d'éléments très volatils tels que le germanium, par exemple. Il est nécessaire de soumettre le produit à une homogénéisation par broyage poussé avant l'analyse.

La dispersion statistique Al/Si, Fe/Si est améliorée de ± 20 à $\pm 3\%$ par le broyage.

Ceci nous a conduit à travailler uniquement avec des étalons naturels et non avec des mélanges d'oxydes. En effet les étalons et les échantillons ne s'excitent pas de la même manière lorsqu'ils sont soumis à une étincelle ou un arc, si l'on a un étalon synthétique et un échantillon naturel (Fig. 2).

Nous avons mis en évidence des différences marquées dans les courbes de dosage; cela tient, à notre avis, à ce que la silice (étalon synthétique) fond et se volatilise à des températures plus hautes que les silicates (avec un peu de silice libre) contenus dans les échantillons naturels.

Mode opératoire.

A la suite des travaux de *Carlson* et *Yu*⁹, nous avons essayé d'abord de comprimer les mélanges: graphite + cendres en briquettes de 6 mm de diamètre et 3 mm de hauteur. Mais les briquettes ainsi obtenues se clivent et éclatent sous l'étincelle, parceque les échantillons contiennent encore des carbonates qui se décomposent en libérant le CO₂.

Nous avons remplacé le graphite par le cuivre sans améliorer les résultats; le clivage se manifeste d'une façon moins marquée en utilisant une pression plus faible: 15 kg au lieu de 30, 60 ou 117 kg/mm².

Nous avons mis au point un mode opératoire assez simple: le mélange 1 p. cendres + 2 p. graphite est imprégné d'une solution N/100 de Nickel, utilisé comme référence interne. Puis le mélange est séché et volatilisé dans le cratère d'une étincelle. Les autres conditions de travail sont résumées dans le Tableau V.

Tableau V.

Analyse spectrale des cendres et schistes:

Source: Source A. R. L.

Cap.	Self.	Rés.	Volt.	Int.
20 μ F	350 μ H	50 Ω	940 V	1,2 A

Spectrographe A. R. L. 2 m.

Réseau 960 traits au mm

Grating 24400 l/inch

Emulsion: Kodak 5357

Flambage: 5 s — Pose: 20 s — Fente: 60 μ

Mélange: 1 partie de cendres + 2 parties graphite en poudre (National Graphite Cy ou Carbone Lorraine 208) imprégné de 1,5 ml solution N/100 nitrate de nickel par g de mélange.

Etalons naturels, analysés chimiquement au Cons. Nat. des Arts & Métiers.
Raies utilisées:

Si 2519 Å, Fe 2546 Å, Mg 2780 Å, Al 3082 Å, Ca 3158 Å, Ni 3002 & 3012 Å

Intervalle des teneurs analysées:

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
20 à 50	5 à 30	20,5 à 40	1 à 10	0,5 à 5

Précision statistique —

± 5 à ± 15% suivant les éléments.

L'effet de tiers élément (Fig. 3) présenté par la potasse est très net dans les analyses de schistes. Si les dosages sont réalisés en fonction de la silice, les teneurs relatives Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO/SiO₂ croissent de 1% pour chaque pour cent de K₂O au delà de 5. A titre d'exemple, nous présentons la comparaison des étalonnages synthétiques CERCHAR et chimique du *Fuel Research Laboratory*, sur la teneur en germanium de

cendres de charbon (Fig. 4). Nous présentons également des courbes de dosage comparées des éléments principaux constituant d'une part les

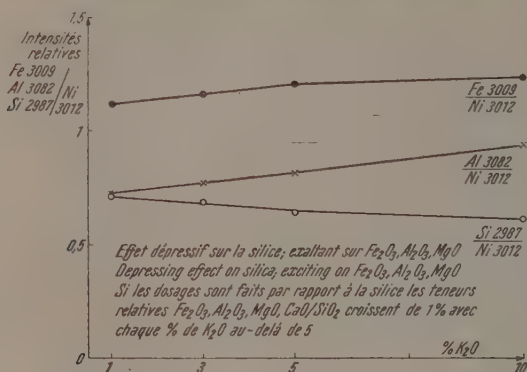


Fig. 3. Influence de la potasse sur les intensités des raies Si, Fe, Mg, Al, Ca dans les schistes.

étalons synthétiques, d'autre part des étalons naturels (Fig. 2 et 5). Le choix du nickel comme étalon interne n'est pas exclusif; nous pouvons utiliser le cobalt, le béryllium, l'argent dont les oxydes s'excitent de façon semblable.

c) Analyse qualitative de traces.

Pour obtenir une sensibilité suffisante et dans le cas d'échantillons trop ténus, nous utilisons un arc 300 V—5 A sur le produit recouvert de graphite en

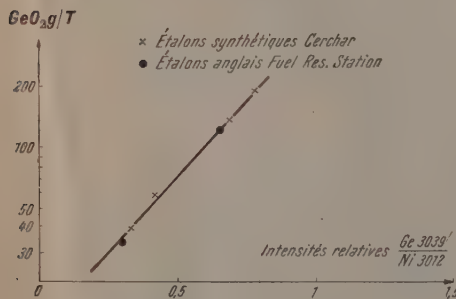


Fig. 4. Dosage Ge dans les cendres.

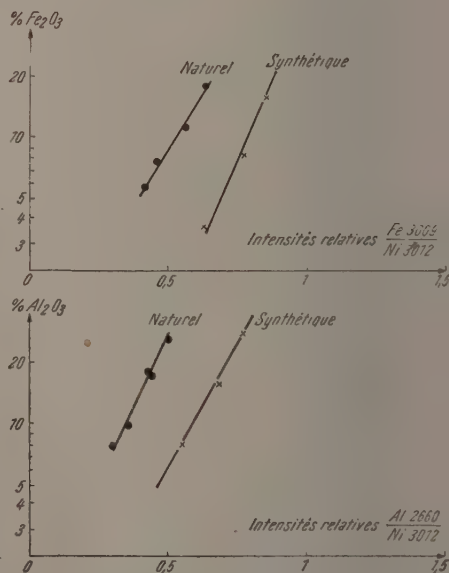


Fig. 5. Comparaison des étalons synthétiques et naturels

poudre durant 20 s. L'on peut ainsi analyser des échantillons pesant moins de 1 mg, sans prétentions quantitatives évidemment.

II. Recherche sur l'absorption IR des solides.

Le but des recherches est ici également double: caractérisation qualitative du quartz, de la silice amorphe, des bandes de vibration ou de déformation de groupements hydrocarbonés entrant dans la structure de la houille par ex., et, dans certains cas, le dosage.

Les techniques d'obtention des spectres IR de solides a évolué assez rapidement. Des lamelles de 0,01 à 0,4 mm d'épaisseur ont permis à *Schaeffer* et coll.¹² d'obtenir les spectres IR de carbonates. *Lecomte*¹³, procède à l'enregistrement de spectres de poudres en couches minces. La technique des poudres a reçu diverses variantes: mise en pâte avec l'alcool isopropylique appliquée en particulier par *Hunt* et *Turner*^{16, 24, 25} sur les roches; mise en suspension dans le nujol de poudres de charbon, pratiquée par exemple par *Cannon* et *Sutherland*¹⁷ ou par *Friedel* et *Pelipetz*¹⁸, mais qui entraîne des coïncidences gênantes avec les bandes du dispersant. La dernière de ces techniques est celle des pastilles de KBr, due à l'origine à *Stimson*¹⁹, puis à *Schiedt*²⁰ et utilisée depuis par un certain nombre d'auteurs, dont *Rouir*²¹.



Fig. 6. Absorption IR des poudres. Mise en place des supports de pastilles dans le double faisceau du spectromètre Hilger D-209.

*Haccuria*²², puis *Lejeune* et *Duyckaerts*²³ ont étudié l'influence de la granulométrie de 1 à 50 μ sur les bandes IR de calcite ou de différentes silices cristallines: le coefficient d'extinction est pratiquement constant pour les faibles diamètres inférieurs à 10 μ .

C'est pour ses raisons, et d'autres raisons voisines, antérieures d'ailleurs à la dernière publication citée, que nous travaillons sur des poudres fines inférieures à 10 μ ; la perte d'intensité par diffraction a été signalée par *Lecomte*¹³ et les poussières silicogènes sont de diamètre inférieur à 5 μ .

Les poudres fines sont obtenues par sédimentation, ou par coupure au cyclone; le diluant (KBr sec) est en grains < 35 μ ; avec environ 50%

$< 10 \mu$. Les mélanges sont faits avec 5 à 10 mg de produit et 795—790 mg KBr, pressés à 36 kg/mm^2 dans un moule de 25 mm de diamètre, durant 4 min; la pastille obtenue a une épaisseur de 7/10 mm, soit une densité apparente de 2,25 à la pression indiquée.

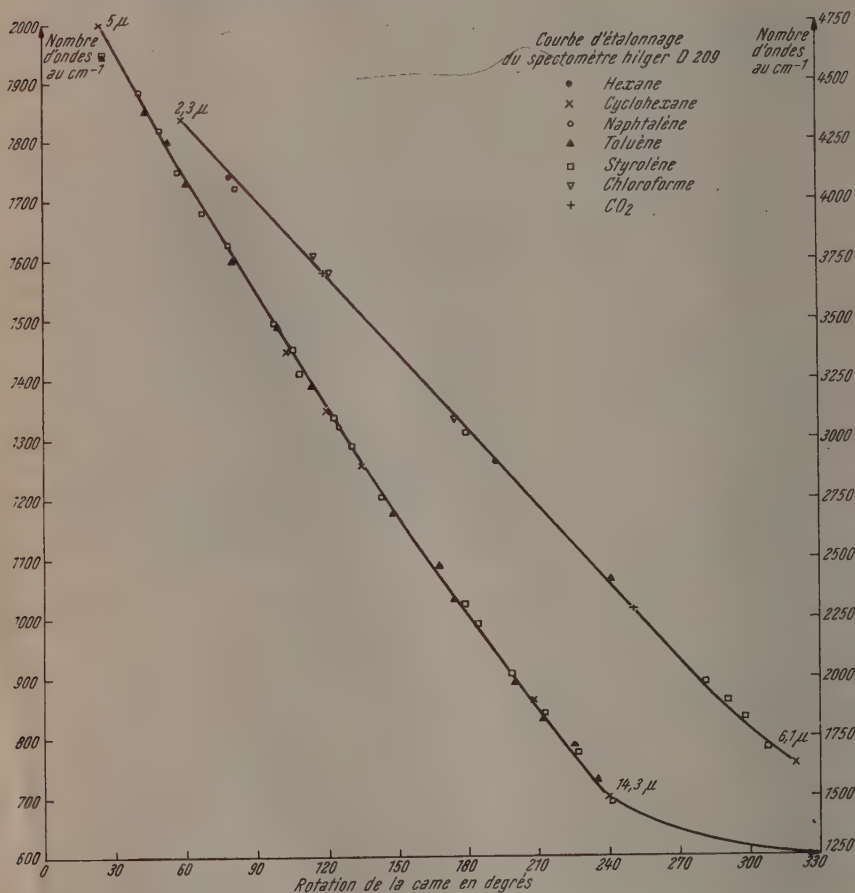


Fig. 7. Etalonnage du spectromètre Hilger D-209. Produits utilisés pour couvrir les intervalles 2,3—6,1 μ (1600 à 4350 cm^{-1}), 5—15 μ (670—2000 cm^{-1}).

Les pastilles sont montées sur un support coulissant, réalisé au laboratoire pour l'examen en double faisceau sur le spectromètre *Hilger D 209* (Fig. 6); l'étalonnage du spectromètre a été effectué avec des produits organiques purs, indiqués sur les courbes d'étalonnage, qui sont

presque linéaires en nombre d'onde de 4350 à 2000 cm^{-1} (soit $2,3$ à 5μ), et de 1800 à 700 cm^{-1} (soit $5,5$ à $14,3\mu$) voir Fig. 7.

Les principales difficultés de cette technique résident dans l'obtention des pastilles; parallélisme et surfaçage des pistons, corrosion du moule par le bromure*. Le contrôle de la répartition du produit dans la pastille et de l'épaisseur est facile; il suffit d'imprimer une rotation à la pastille dans son support; l'indication du % d'absorption d'une bande spécifique du produit ne doit pas varier. Une variation importante indique un dérèglement du spectromètre, auquel l'on doit remédier.

Nous avons examiné plus particulièrement les produits mentionnés dans le Tableau VI.

Tableau VI.

Exemples de produits examinés en IR par la méthode des pastilles de bromure de potassium.

Silice de condensation — Kieselguhr — Opale (voir Fig. 8)

Silices cristallines (Fig. 9)

Orthose — Kaolins — Micas — Talc (voir Fig. 10 et 11)

Quartz et dosage de CO_3Ca dans le « Quartex » (Fig. 11)

Dosage du quartz dans un Kieselguhr impur (voir Fig. 12)

Charbons — Lignites — Cendres (voir Fig. 10)

Constituants de produits agglomérants: phénanthrène, carbazole...

Produits biologiques solides: glycocolle, proline...

Teneur en eau de poudres (Fig. 13).

Les Figures 8 à 13 montrent quelques uns des spectres et des dosages effectués sur des poudres.

III. Absorption ultra-violette.

En dehors des applications purement biologiques, telles que les examens de plasma sanguin, d'extraits animaux divers, ou encore de produits dérivés des goudrons et bitumes, nous avons plus spécialement examinés des solutions d'acides siliciques, dont la préparation est indiquée dans le Tableau VII.

* La corrosion des pièces en acier par le KBr peut-être évitée par enduction à la vaseline après usage; le nettoyage aux solvants, suivi du pressage « à blanc » de quelques pastilles de KBr permet de vérifier l'absence des bandes spécifiques $6,8$ — $7,25$ — $13,9$ et la propreté des surfaces et évitent les pollutions.

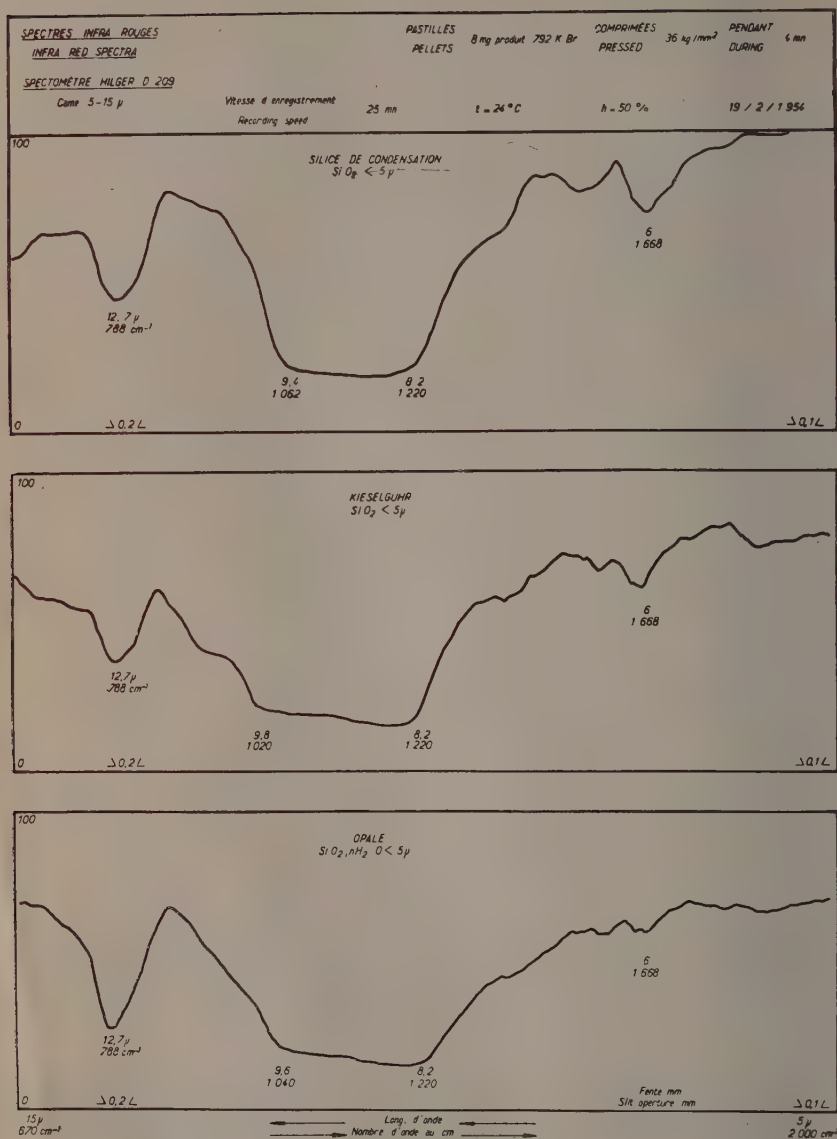


Fig. 8. Trois formes de silice amorphe.

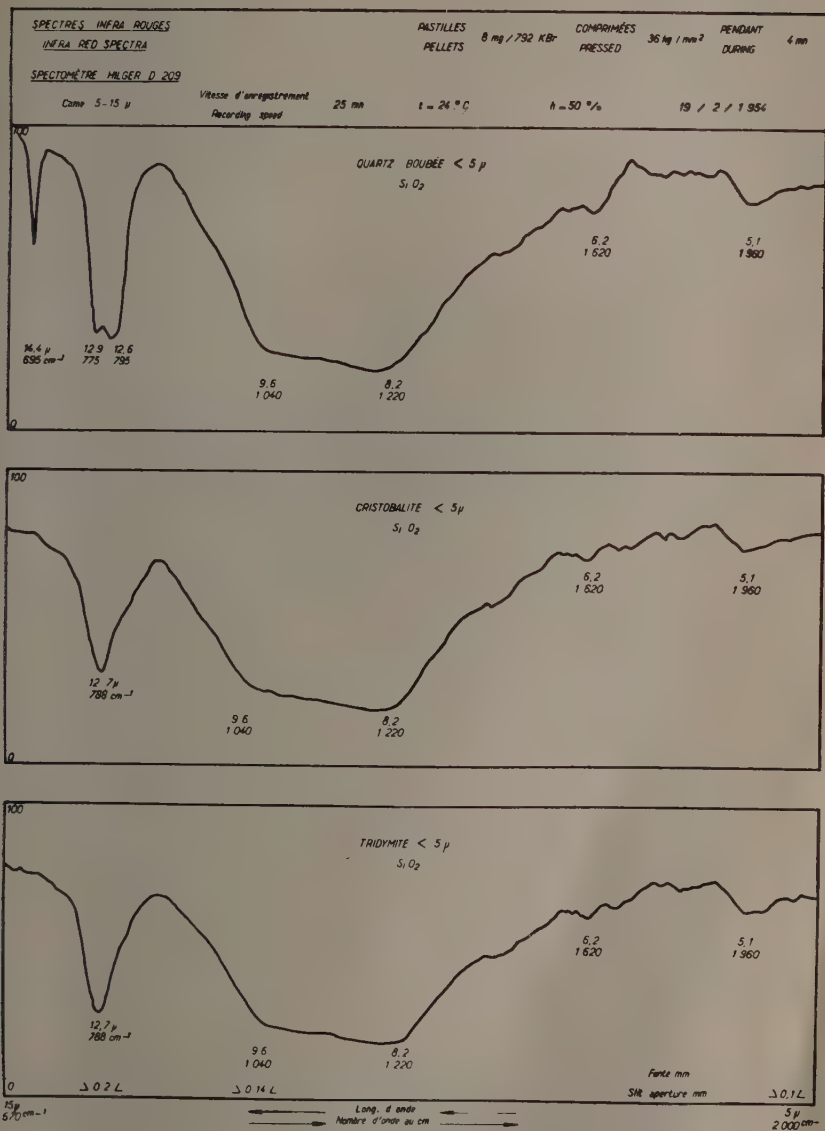


Fig. 9. Trois formes de silices cristallines.

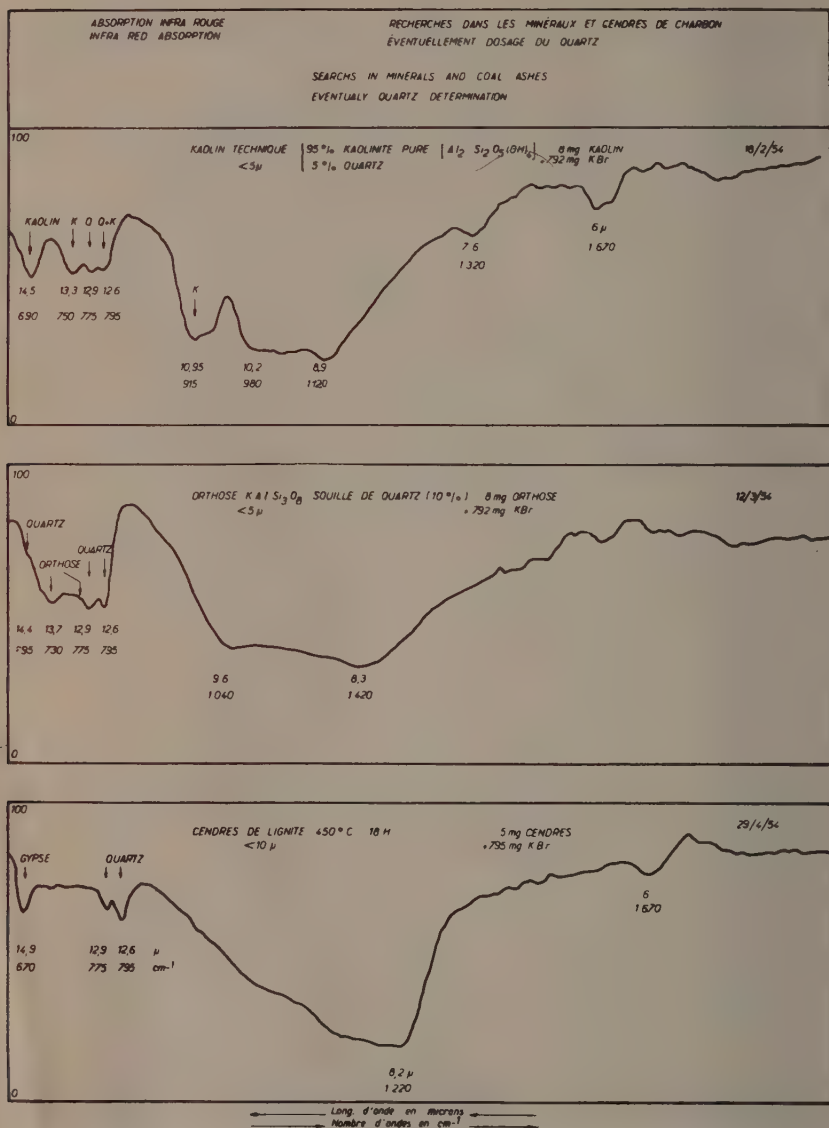


Fig. 10. Kaolinite et orthose souillées de quartz et cendres de lignite obtenues à basse température.

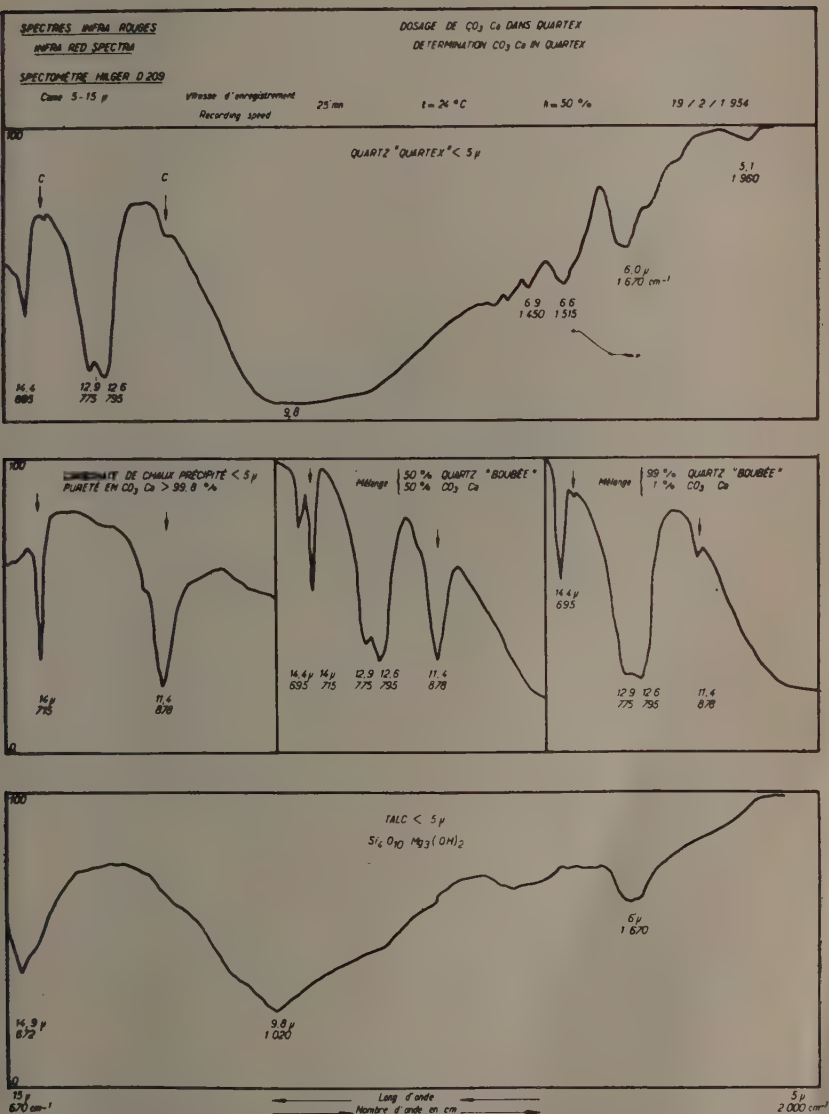


Fig. 11. Dosage IR de calcite (CO_3Ca) avec la bande 14 μ . En émission ultraviolette on trouve CaO 0,45%. En absorption infrarouge CaO 0,5%.

Tableau VII. Solutions d'acides siliciques examinées en UV.

Dénominations	Préparation	Teneur	pH
Acide de dissolution	Agitation prolongée de quartz pur en présence d'eau	130—140 mg	7,4
	Filtration sur membrane 50 Å	SiO ₂ au litre	
Acide de concentration	Concentration sous vide du précédent	1000—2000 mg	3
	Filtration	SiO ₂ /litre	
Acide d'électrolyse	Electrolyse de silicate de soude sur cathode de mercure	6000—20 000 mg	2,3 à 3
	Filtration	SiO ₂ /litre	

Les dosages exécutés par colorimétrie du silicomolybdate réduit au bleu sur la solution, directement ou après fusion alcaline, ont permis de définir avec *Franck*²⁶, des degrés de condensation des acides siliciques: l'acide de dissolution correspond à un produit peu polymérisé et l'acide d'électrolyse à un acide très polymérisé.

Johnson et *Mead*²⁷, *Jander* et *Jahr*²⁸ ont étudié respectivement l'absorption UV de solutions silicique perchlorique et de solution de silicate de soude.

En examinant le spectre UV de ces trois acides, dans une cellule du quartz de 1 cm d'épaisseur, à l'aide d'une lampe à hydrogène et d'un spectrographe à prisme de quartz, nous observons une absorption continue sans bandes caractérisées (Fig. 14).

L'on remarque simplement que l'absorption est plus importante pour les courtes longueurs

d'onde dans le cas des acides concentrés. Notons également que l'on observe une diffusion Tyndall importante dans le cas du dernier produit: voir Fig. 15.

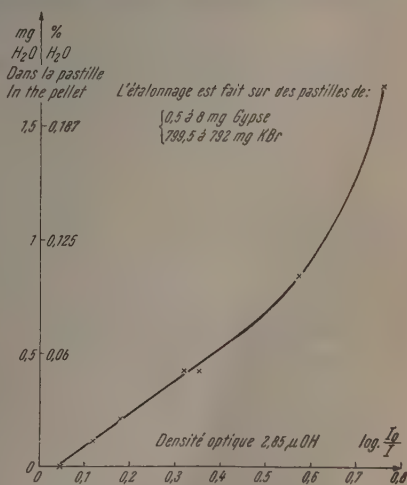


Fig. 13. Teneur en eau de poudres de quartz, séchées à 110° C durant 15 heures. Le chiffre de 2%, trouvé sur une poudre de granulométrie: 99% < 1 μ, a été confirmé par la pesée à chaud avec la thermobalance CHEVENARD à 15% près par excès.

La diffusion Tyndall va de pair avec l'intensité de l'absorption UV continue et avec la polymérisation des acides siliciques.

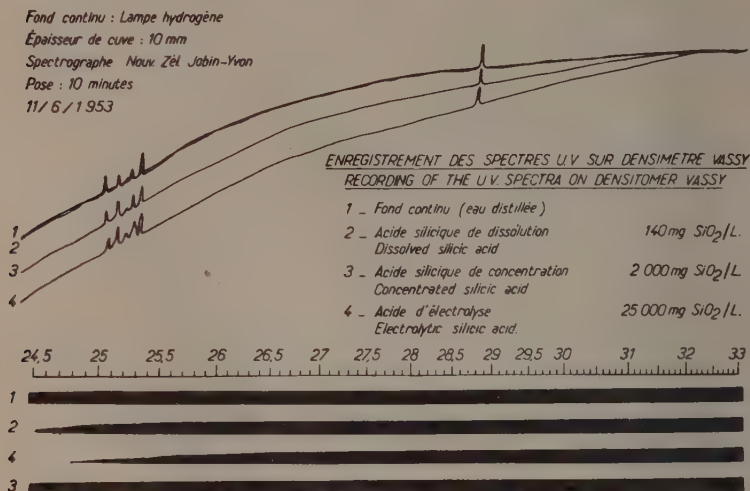


Fig. 14. Absorption ultraviolette des acides siliciques. En haut : enregistrement en densités optiques. En bas : spectres de 2450 à 3300 Å.

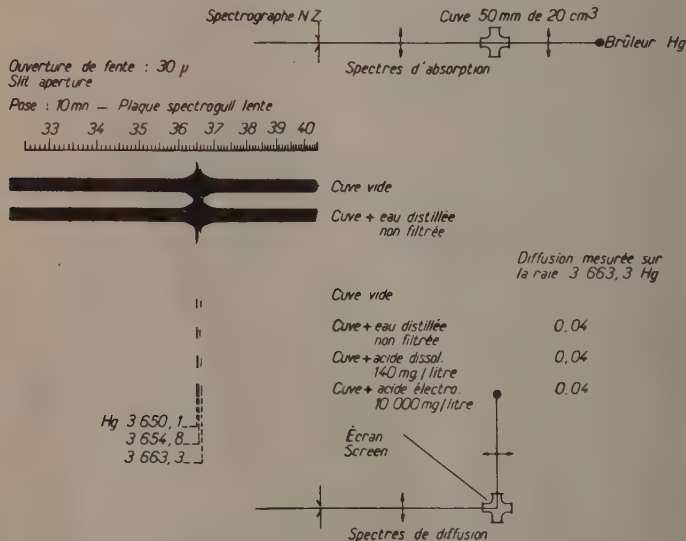


Fig. 15. Diffusion Tyndall dans les acides siliciques.

Nous avons mesuré l'absorption à 2560 et 2800 Å en fonction du temps d'un acide très concentré, 25 240 mg SiO_2 /litre, dont on avait relevé le p_H artificiellement (de 2,3 à 7,4) sur la solution diluée ou non et nous avons obtenu le Tableau VIII dans lequel on remarque le net accroissement d'absorbance de l'acide silicique à p_H 7,4 en fonction du temps.

Tableau VIII.

Absorbance UV en fonction du temps et du p_H d'acide silicique d'électrolyse (25 240 mg/ SiO_2 /litre) dilué (à 5%) ou non (100%) à la température de 10° C.

Dilution	$\lambda_{\text{en Å}}$	p_H	Absorbance au bout de			
			0	16	24	40 heures
100%	2560	2,3	0,07	0,06 L	0,07 L	0,09 L
	2780	2,3	0,06	0,05 L	0,07 L	0,07 L
	2560	7,4	0,55 L	0,12 L	0,16 L	0,21 GL
	2780	7,4	0,05	0,065 L	0,11 L	0,13 GL
			0	16		64 H
5%	2560	2,3	0	0,03 L		0,01 L
	2780	2,3	0	0,01 L		0,01 L
	2560	7,4	0	0,03 L		0,02 L
	2780	7,4	0	0,06 L		0,04 L

L Liquide limpide. GL Gel limpide.

En comparant les analyses chimiques directes et après attaque alcaline, il est également possible de suivre la polymérisation en fonction du p_H et du temps. L'on a par exemple pour un acide de concentration: Tableau IX.

Tableau IX.

Absorbance à 2560 Å et analyses chimiques d'un acide de concentration à 2000 mg SiO_2 /litre en fonction du temps à 10° C.

p_H	Silice		Absorbance 2560 Å	
	Monomère	Polymère	0 H.	24 H.
2,3	1630	370	0,04	0,05
7,4	240	1760	0,04	0,14

Nous voyons que l'absorbance est une fonction directe de la polymérisation, l'absorbance due aux acides peu polymérisés étant pratiquement nulle à 2560 Å.

En raisonnant sur le cas concret précédent, nous pouvons déduire qu'en relevant le p_H de 2,3 à 7,4, nous provoquons une polymérisation des acides siliciques et que ces acides polymérisés ont en moyenne entre 3 et 9 atomes de silicium par molécule (soit $1 \text{ à } 3 \cdot 0,14/0,05$).

L'analyse spectrale d'absorption UV constitue un procédé élégant de recherche qui peut atteindre dans certains cas, la constitution même de la matière.

Conclusions.

Nous avons essayé de montrer les applications analytiques des techniques spectrales d'émission UV, d'absorption UV et IR sur les poudres de silice et silicates, les cendres de charbon et les schistes.

Le laboratoire de spectrographie collabore également à d'autres problèmes concernant des domaines très variés; structure du charbon, cokéfaction, agglomération, grisoumétrie, explosifs et matériel de mines; domaines dans lesquels nous nous efforçons de résoudre les problèmes posés par les chercheurs du Centre ou des houillères.

Nous tenons à remercier la Direction du CERCHAR de nous avoir autorisé à publier cet exposé, ainsi que *N. Lesueur* et *P. Morel* qui ont poursuivi avec succès un travail expérimental parfois ingrat.

Résumé.

Cette communication a pour but de présenter les applications analytiques faites au laboratoire de spectrographie du Centre d'études et recherches des charbonnages de France pour la résolution des problèmes posés par les chercheurs du Centre ou des Houillères.

Des analyses d'émission UV permettent le contrôle de la pureté des poudres utilisées en tests animaux, la composition des cendres de charbon, schistes etc. L'utilisation systématique de la technique du pastillage des poudres fines avec du bromure de potassium permet leur étude en IR de 2 à 15 microns: dosage du quartz, de la calcite etc. Nous montrons également une application de l'absorption UV à l'étude des acides siliciques de préparation variée.

Zusammenfassung.

Es wird über die Anwendung der im spektrographischen Laboratorium des „Centre d'études et recherches des charbonnages de France“ verwendeten Methoden zur Bearbeitung der seitens der Wissenschaftler des Instituts oder der Gruben gestellten Fragen berichtet. Unter Verwendung der UV-Emissionspektralanalyse ist es möglich, die Reinheit im Tierversuche benutzter Pulver zu prüfen, wie auch die prozentuale Zusammensetzung von Kohlenaschen, der Berge usw. zu bestimmen. Für die Untersuchung von

feinen Pulvern mittels IR-Spektroskopie zwischen 2 und 15μ wird die Technik der Brikettierung der Probe mit Kaliumbromid systematisch benutzt (Bestimmung von Quarz, Kalkspat...). Auch die Anwendung der UV-Absorption zur Untersuchung von Kieselsäuren verschiedener Herkunft wird beschrieben.

Summary.

The object of this communication is to present the analytical applications made in the spectrographic laboratory of the "Centre d'études et recherches des charbonnages de France" for the resolution of the problems posed by the investigators of the Centre or of the collieries.

Some ultraviolet emission analyses permit the control of the purity of powders used in animal tests, the composition of coal ashes, schists, etc. The systematic use of the tableting of fine powders with potassium bromide allows their investigation in infrared from 2 to 15 microns: determination of quartz, calcite, etc. The authors also demonstrate an application of the ultraviolet absorption to the study of silicic acids of varied preparation.

Bibliographie.

- ¹ *M. Landwehr*, Verhandl. dtsch. Ges. Pathol. **33**, 346 (1949).
- ² *Th. Bedford et C. G. Warner*, Brit. J. Ind. Med. **7**, 187 (1950).
- ³ *A. Policard, A. Collet et L. Ralyte*, La presse Médicale **67**, 1420 (1952).
- ⁴ *G. A. Monnot*, Spectrochim. Acta **6**, 153 (1954). Chim. analyt. **II**, 274 (1953).
- ⁵ *F. A. Pohl*, Z. analyt. Chem. **139**, 241 (1953); **139**, 423 (1954); **141**, 81 (1954).
- ⁶ *L. H. Ahrens*, Spectrochim. Acta **4**, 302 (1951).
- ⁷ *Fr. Baldi*, 3^o Colloque Intern. High Leigh Sept. 1952. Spectrochim. Acta **6**, 39 (1953).
- ⁸ *Castro et R. Loude*, Spectrochim. Acta **4**, 426 (1952).
- ⁹ *C. G. Carlson et J. T. M. Yu*, J. Iron & Steel Inst. **166**, 273 (1950).
- ¹⁰ *J. Gillis et J. Eeckout*, XI^o Congrès du GAMS 1949, p. 69.
- ¹¹ *Fr. Hegemann*, Ber. D. K. G. u. VDE **29**, 69 (1952).
- ¹² *Cl. Schaefer et Coll.*, Z. Physik **39**, 648 (1926).
- ¹³ *Cl. Duval et J. Lecomte*, C. r. acad. sci., Paris **215**, 525 (1942).
- ¹⁴ *N. W. H. Addink*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **70**, 168 (1951).
- ¹⁵ *V. Charrin*, Chaleur et Industrie **35**, 182 (1954).
- ¹⁶ *J. M. Hunt et D. S. Turner*, Analyt. Chemistry **25**, 1169 (1953).
- ¹⁷ *R. R. Cannon et G. B. B. M. Sutherland*, Spectrochim. Acta **4**, 373 (1951). Nature **170**, 317 (1952); **171**, 308 (1953).
- ¹⁸ *Friedel et M. G. Pelipetz*, J. Opt. Soc. Amer. **43**, 1027 (1953).
- ¹⁹ *M. M. Stimson*, J. Amer. Chem. Soc. **74** 1805 (1952).
- ²⁰ *U. Schiedt et H. Reinwein*, Z. Naturforsch. **76**, 270 (1952).
- ²¹ *E. V. Rouir*, Exposé fait à la D. E. F. A. 7-11-1953, Paris.
- ²² *M. Haccuria*, Bull. soc. chim. Belg. **62**, 428 (1953).
- ²³ *R. Lejeune et G. Duyckaerts*, Spectrochim. Acta **6**, 194 (1954).
- ²⁴ *J. M. Hunt, M. P. Wisherd et L. C. Bonham*, Analyt. Chemistry **22**, 1478 (1950).
- ²⁵ *P. F. Kerr, M. M. Adler, E. E. Bray, J. M. Hunt, W. D. Kellerr et Coll.*, Amer. Petrol. Inst. Project 1949 50 Columbia University Report 8.

²⁶ *H. G. Franck*, Thèse. Chem.-Ztg. **20**, 178 (1950).

²⁷ *C. H. Johnson et A. Mead*, Nature **131**, 399 (1953).

²⁸ *G. Jander et K. F. Jahr*, Kolloid-Beihfte **41**, 48 (1934).

Tables générales.

Emission:

W. R. Brode, Chemical Spectroscopy. 2ème éd. New York: Wiley. 1943.

G. R. Harison, Wavelengths tables. Mass. Inst. of Technol. New York: Wiley. 1950.

Absorption IR:

H. M. Randall, R. G. Fowler, N. Fuson et J. R. Danyl, IR détermination of organic structures. 2ème éd. New York: Van Nostrand. 1952.

J. Lecomte, Le rayonnement IR. 2 tomes. Paris: Gauthiers Villars. 1949.

Am. Petrol Inst. Res. Project 44. Infra Red spectral Data. Carnegie Inst. of technol. Pittsburgh 1952.

Absorption UV:

M. Magat et N. Maier, Spectres d'absorption. Tables annuelles constantes n° 39. Hermann 1943.

Shdanow-Institut de l'Université de Léninegrad, URSS.

Spectroscopie infrarouge des molécules adsorbées sur verre poreux.

Par

A. N. Terenin,

en collaboration avec N. G. Jaroslavsky, A. W. Karjakin et A. I. Sidorova.

(Reçu le 8 octobre 1954.)

Nous étudions systématiquement les spectres infrarouges des molécules, pour la plupart organiques, dispersées non pas dans un solvant, mais sur la surface interne des corps solides poreux, fonctionnant comme adsorbants.

La surface de ces corps est débarrassée préalablement de toute impureté étrangère par chauffage sous vide. Puis, ces solides poreux sont mis en présence des vapeurs ou des solutions des molécules étudiées dans le même récipient dans lequel on a fait le vide.

Des couches microcristallines de CaF_2 et TiCl_4 , matières transparentes dans l'infrarouge lointain, obtenues par condensation dans le vide, ne donnèrent, ainsi que les poudres précipitées, de résultats spectroscopiques satisfaisants en tant qu'adsorbants. Cela s'explique par leur surface interne insuffisante qui se monte seulement à quelques m^2/g , tandis qu'il faut environ $100 \text{ m}^2/\text{g}$ pour déceler, sur un trajet lumineux de 1 mm, des couches monomoléculaires sur cette surface dans l'infrarouge.

C'est pourquoi, nous utilisâmes largement le gel de silice vitreux en forme de plaques (verre microporeux de *Grebenschikov*), l'aérogel de silice, les argiles (alumosilicates) naturelles et artificielles. Leur inconvénient est qu'ils sont transparents sous une épaisseur de 0,1 mm jusqu'à la longueur d'onde 6,4 microns (1550 cm^{-1}) seulement. J'exposerai ici quelques résultats récents, publiés en langue russe¹.

Je rappellerai que nous avons décelé par voie spectroscopique, que la surface de tels solides poreux, est couverte de groupes structuraux OH isolés, liés par valence à l'atome de silicium et qui sont caractérisés par une bande d'absorption étroite quand la surface est libérée par chauffage sous vide à 500°C environ, d'autres molécules.

Les spectres dans l'infrarouge proche ont été obtenus avec un spectrographe enregistreur à autocollimation avec deux demi-prismes en verre, équivalents à cinq prismes, de longueur focale 1 mètre environ, à deux faisceaux modulés alternativement (nous l'appelons depuis 1939 méthode différentielle). Elle ne donne pas de mesure quantitative de l'absorption, mais accentue bien les maxima du spectre. Le récepteur est une cellule résistante de PbS. L'échantillon de l'adsorbant consiste en une plaque de verre poreux, polie, d'épaisseur 4—5 mm. La porosité est de 30% du volume total. Le diamètre moyen des pores est de 30—60 Å.

Les spectrogrammes obtenus (reproductions exactes du tracé de l'enregistrement) donnent une idée des changements survenus pendant la marche de l'adsorption de la vapeur d'eau (tension de quelques mm). On obtient facilement: 1^o la bande IR harmonique des groupements OH superficiels, 2^o la bande des molécules H₂O adsorbées et 3^o la bande de l'eau liquide, condensée dans les pores.

Nous avons également observé la marche progressive de l'adsorption de la vapeur de phénol à 20° C (0,1 mm); on obtient 1^o la bande des OH superficiels libres, 2^o la bande large des OH du phénol adsorbé, entrés en liaison hydrogène avec les OH de la surface, 3^o la bande du C—H aromatique appartenant au noyau benzénique du phénol et enfin 4^o une bande large, démontrant une condensation capillaire du phénol dans les pores. La vapeur de phénol a une tension si basse à 20° C (0,1 mm) que l'on n'observe pas son spectre d'absorption dans le récipient.

Nous avons démontré que les groupements OH superficiels sur la surface des pores, sont sensibles à la présence d'azote liquéfié à basse température. La bande étroite à 1,365 microns est remplacée progressivement par une autre à 1,378 microns, c'est-à-dire qu'elle est déplacée sous l'influence de l'azote liquide, mais regagne sa position primitive lorsque l'azote est chassé à 20° C. L'oxygène liquéfié est retenu plus fortement par la surface, car il faut élever la température jusqu'à + 200° C sous vide pour faire réapparaître la bande primitive.

Les bases organiques, comme par exemple la pyridine, l'aniline, etc., exercent une influence beaucoup plus profonde en diminuant l'intensité de la bande correspondant aux groupements OH superficiels et qui reprend son aspect primitif seulement après une évacuation prolongée, parfois avec élévation de température. Le spectre des bases elles-mêmes, éprouve sous l'influence de l'interaction avec les groupements OH superficiels, des changements indiquant le caractère acide de ceux-ci (indicateurs acides dans l'infrarouge).

Dans l'infrarouge lointain, nous observons aussi, selon la nature de la molécule adsorbée, une influence plus ou moins marquée sur la fréquence fondamentale des OH superficiels. Cette bande est étroite pour les groupements OH.

Le spectre a été obtenu avec un spectrographe enregistreur à auto-collimation avec un prisme de LiF. La plaque du verre poreux avait une épaisseur de 0,1—0,7 mm. La bande étroite (fréquence fondamentale) appartient aux groupes OH sur la surface de l'adsorbant, dégagée de tout entourage par chauffage à 500° C sous vide. Mais cette bande s'élargit et se décale, démontrant la perturbation éprouvée par ces groupes OH en présence des molécules d'éthylbenzène, adsorbées de la vapeur de cette substance sous vide. Elle devient encore plus large et décalée en présence des molécules d'acétone qui sont restées liées sur la surface, après avoir chassé la vapeur ambiante. Il se forme évidemment une liaison hydrogène même avec l'éthylbenzène et, surtout, avec le groupement carbonyle des cétones et des aldéhydes.

On observe aussi la bande OH de la surface, perturbée par les molécules de l'acétaldéhyde gazeux retenues par la surface. La position de la bande est essentiellement différente de celle observée pour une solution d'acétaldéhyde dans le tétrachlorure de carbone et pour la vapeur de l'aldéhyde.

En outre, nous observons un abaissement de la fréquence du carbonyle et des déplacements beaucoup moins importants des fréquences C—H aliphatiques et aromatiques, sous l'action des forces d'adsorption.

Des résultats analogues, nous donnent l'adsorption de la vapeur du méthanol. Il y a formation de liaison hydrogène avec les groupes OH superficiels, qui est démontrée par l'élargissement considérable de la bande OH sur laquelle se superpose la bande OH du méthanol.

Les molécules adsorbées du méthanol sont liées fortement à la surface, car, même un chauffage à 450° C de plusieurs heures, ne fait pas disparaître les bandes CH₃, mais seulement la bande large, et il reste également la bande étroite des groupes OH libres diminuée. Il semble qu'une réaction chimique se produise sur la surface, avec formation de groupements —O—CH₃.

Les changements des fréquences propres des molécules adsorbées en comparaison avec l'état de vapeur ou en solution dans un diluant inerte (CCl₄), n'excèdent 1—2%. Il y a accroissement et abaissement de la fréquence. Je ne puis m'arrêter ici sur une analyse détaillée de tous nos résultats. Notre intérêt dans ces recherches est dirigé surtout vers l'étude des adsorbants actifs, fonctionnant comme catalyseurs. Les groupes OH, décelés par voie spectroscopique, possèdent une fonction acide et doivent certainement jouer un rôle important, dans les réactions chimiques hétérogènes se déroulant sur la surface des catalyseurs de ce type.

Résumé.

La surface interne des pores du silicagel et spécialement de sa modification vitreuse (verre poreux), est tapissée de groupes hydroxyles isolés qui peuvent être caractérisés par leurs bandes du proche infra-

rouge, lorsque la surface a été soigneusement débarrassée, par chauffage à 500° C, des molécules étrangères. Par adsorption des vapeurs de composés minéraux et organiques divers, la fréquence et l'intensité de ces bandes sont modifiées d'une manière caractéristique, ce qui, dans la plupart des cas, peut être dû à une liaison hydrogène avec la molécule adsorbée. D'un autre côté il se produit que le spectre infrarouge de la molécule adsorbée est quelque peu modifié à cause d'un effet de surface. La méthode peut être utile dans un but spectro-analytique, du fait qu'il s'ensuit un enrichissement sélectif d'une substance diluée.

Zusammenfassung.

Die innere Oberfläche der Poren des Silikagels und speziell dessen glasartiger Modifikation, des „porösen Glases“, ist von strukturellen isolierten Hydroxylgruppen bedeckt, die durch schmale Infrarot-Banden charakterisiert werden, wenn die Oberfläche von fremden Molekülen durch sorgfältige, dauernde Evakuierung unter Erhitzen auf etwa 500° C befreit ist. Bei der Adsorption von Dämpfen verschiedener organischer und anorganischer Verbindungen wird die Schwingungsfrequenz und Intensität dieser Banden in charakteristischer Weise geändert, was in manchen Fällen auf eine Wasserstoff-Bindung mit dem adsorbierten Molekül zurückgeführt werden kann. Andererseits bekommt man das infrarote Spektrum des adsorbierten Moleküls selbst etwas modifiziert infolge der Wirkung der Oberfläche. Die Methode kann für spektralanalytische Zwecke von Nutzen sein, da sie eine selektive Anreicherung einer verdünnten Substanz ermöglicht.

Summary.

The inner surface of the pores of silica gel and especially its vitreous modification, "porous glass", is covered by structurally isolated hydroxyl groups, which are characterized by small infra-red bands, if the surface is freed of foreign molecules by scrupulous continuous evacuation accompanied by heating to around 500° C. When the vapors of various organic and inorganic compounds are adsorbed, the vibration frequency and intensity of these bands is altered in characteristic manner, which in many cases may be ascribed to a hydrogen bonding with the adsorbed molecule. On the other hand, the infra-red spectrum of the adsorbed molecule itself is obtained, though somewhat modified as a result of the action of the surface. The method can be of service for spectral analytical purposes, since it makes possible a selective enrichment of a diluted material.

Diskussion.

H. Michel (Billancourt): Mit welchem Gerät wurde im Bereich von 3 bis 5 μ gearbeitet?

H. Terenin: In diesem Gebiet habe ich ein Autokollimationsprisma aus Lithiumfluorid verwendet.

Bibliographie.

- ¹ N. Jaroslavsky et A. Terenin, C. r. acad. sci., URSS **66**, 885 (1949). N. Jaroslavsky, J. Phys. Chem. (russ.) **24**, 68 (1950). N. Jaroslavsky et A. Karjakin, C. r. acad. sci., URSS **85**, 1103 (1952). A. Sidorova, C. r. acad. sci., URSS **95**, 1235 (1954).

Staatsmijnen in Limburg, Centraal Laboratorium Geleen (Niederlande).

Analytische Anwendungen des nahen Infrarots unter Zuhilfenahme des Beckmanschen UV-Spektrophotometers.

Von

M. P. Groenewege und H. A. van Vucht.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. November 1954.)

Die Wellenlängenskala einiger UV-Spektrophotometer gestattet Messungen nicht nur im UV und im sichtbaren Spektralgebiet, sondern auch in dem sehr nahen Infrarot. Mit eingeschaltetem 10000-Megohm-Widerstand kann der *Beckmansche* Apparat bei Einstellung einer genügend kleinen Spaltweite für analytische Messungen in dem Wellenlängenbereich 8000 bis 13000 Å benutzt werden.

Über die in diesem Bereich auftretenden Absorptionen von Oberschwingungen haben u. a. *Evans* und *Hibbart*¹, *Gauthier*², *Lippert* und *Mecke*³, *Wulf* und *Liddell*⁴ berichtet. *Mecke*⁵ hat aus den Intensitäten Rückschlüsse auf die Natur der chemischen Bindung, und *Zezyulinskii*⁶ solche auf die Bildung von Wasserstoffbrücken gemacht. *Aumeras* u. a.⁷ haben die Spektralbanden in diesem Gebiete unter Verwendung eines Bildwandlers („convertisseur d'images“) photographiert.

Theoretische Hintergründe.

Es lassen sich im nahen Infrarot Absorptionen feststellen, die hauptsächlich auf Oberschwingungen von Molekularschwingungen höherer Frequenz (beispielsweise die CH-, OH- und NH-Valenzschwingungen), daneben aber auch auf Kombinationen letzterer mit Schwingungen niederer Frequenz zurückzuführen sind.

Wären die Molekularschwingungen ausschließlich harmonisch, so gäbe es in dem Absorptionsspektrum nur die Möglichkeit des Auftretens von Grundschwingungen. Infolge der Anharmonie können jedoch auch Übergänge nach höheren Schwingungsniveaus auftreten. Mit Hilfe einer Störungsrechnung, bei der man die Anharmonie mittels kleiner Glieder

höherer Potenz in der potentiellen Energie zum Ausdruck bringt, lassen sich die Lage der Eigenwerte sowie die Auswahlregel ableiten. Die Störung ist mit einer Verlagerung der Energieniveaus in bezug auf die des harmonischen Oszillators verbunden. Die Störungen in den Wellenfunktionen lassen sich als geringe Beiträge ungestörter, von nahen Schwingungszuständen herrührender Wellenfunktionen darstellen. Übergänge nach höheren Schwingungsniveaus werden gerade durch diese geringen Beiträge möglich gemacht.

Es treten also in dem Infrarotspektrum Absorptionen schwacher Intensität auf, deren Frequenzen annähernd Frequenzmultipla der Grundschwingungen entsprechen.

Bei Anwendung der für Valenzschwingungen geltenden Potentialfunktion nach *Morse* läßt sich feststellen, daß die gestörten Energieniveaus im Vergleich zu den ungestörten ohne Ausnahme niedriger liegen*, weiterhin, daß die Frequenzen der Oberschwingungen durch die *Kratzer*-sche Formel:

$$\nu_k = \nu_0 k (1 - k x)$$

dargestellt werden können; hierin ist

- ν_k = die Frequenz der $(k - 1)$ ten Oberschwingung,
- ν_0 = die Frequenz der harmonischen Grundschwingung,
- x = die Anharmoniekonstante.

Experimentelles Verfahren.

Für eine Anwendung zu analytischen Zwecken eignen sich nunmehr sehr die in dem Bereich von 10000 bis 13000 Å absorbierenden zweiten Oberschwingungen von CH-, OH- und NH-Valenzschwingungen. Die Intensität dieser Oberschwingungen ist derart, daß vorzugsweise eine effektive Schichtdicke von 1 cm angewendet werden soll. Auch die Messung ziemlich dunkelfarbiger Produkte stößt nicht auf Schwierigkeiten, da die Elektronenabsorption in diesem Bereich des Spektrums meistens bereits bis auf sehr niedrige Werte zurückgegangen ist. Die Methode läßt sich automatisieren.

Die Messungen wurden mit dem *Beckmanschen* Spektrophotometer (Modell DU) ausgeführt. Hierbei wurden die übliche Wolframlampe und rotempfindliche Photozelle, sowie in dem Verstärkerkreis ein Widerstand von 10000 Megohm verwendet. Es wurde eine Spaltweite von 0,05 mm eingestellt. Die Messung von Flüssigkeiten erfolgte *unverdünnt* in einer 1 cm-Zelle. Als Vergleichszelle diente eine ähnliche Zelle, die zum Ausgleich der Reflexionsverluste mit CCl_4 gefüllt wurde. Die Messung von

* Dies braucht nicht der Fall zu sein für Deformationsschwingungen, für die die *Morsesche* Funktion nicht zutrifft.

Feststoffen erfolgte in einer 10-cm-Zelle. Gegenstand der Messung war eine 10%ige Lösung in CCl_4 oder CS_2 . Eine nur mit dem Lösungsmittel gefüllte Zelle diente als Vergleichszelle.

Polymerisationsprodukte von ausreichender optischer Homogenität lassen sich bei 1 cm Schichtdicke messen.

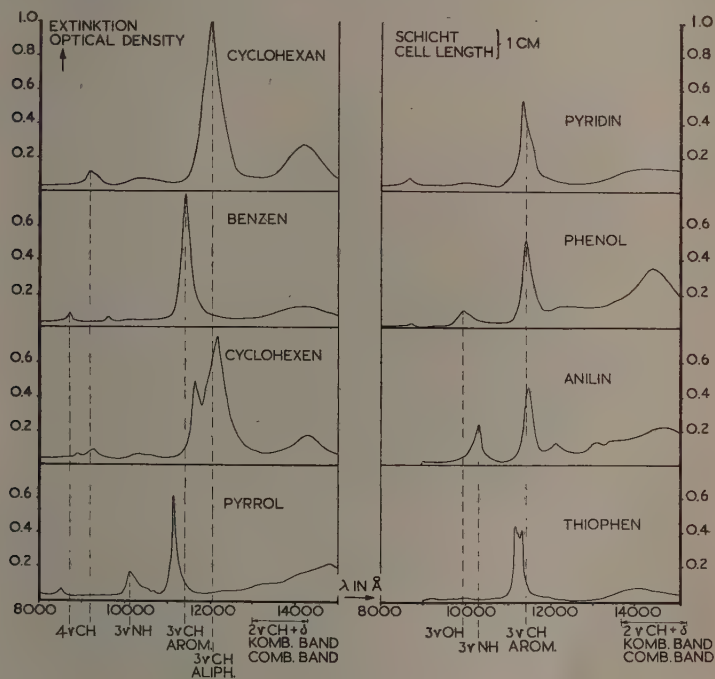


Abb. 1. Spektren einiger Flüssigkeiten im nahen Infrarot (1 cm Schichtdicke).

Die eine größere Intensität aufweisende *erste* Harmonische besagter Schwingungen verlangt jedoch die Verwendung einer besonderen Meßapparatur. Überdies kann diese erste Harmonische bei gewissen symmetrischen Molekülen im Infrarotspektrum verboten sein, was für die zweite Harmonische aktiver Grundschwingungen nicht zutrifft.

Deutung der Spektren.

Das gemäß obiger Meßmethode erzielte, von etwa 8000 bis 15000 Å reichende Spektrum ließ sich meistens ohne viel Mühe deuten. Man beobachtet (Abb. 1) unverkennbare Absorptionen der zweiten Oberschwingung von OH (9900 Å), von NH (10150 Å), von aromatischem

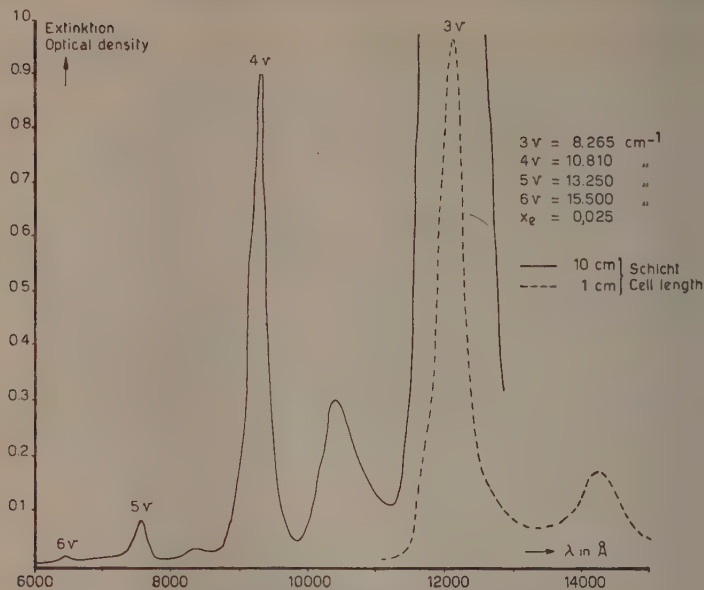


Abb. 2. CH-Oberschwingungen des Cyclohexans.

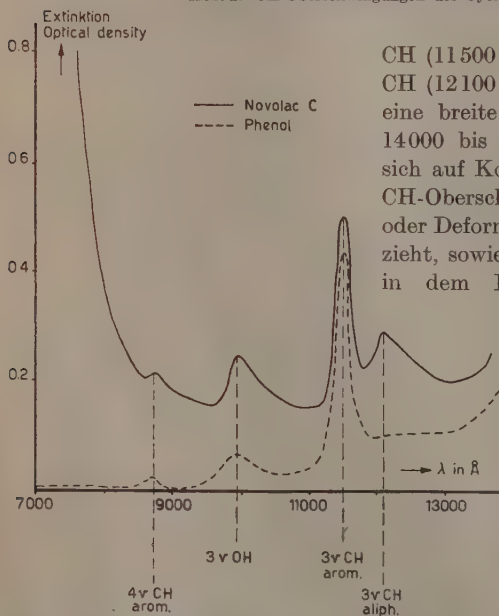


Abb. 3. Spektren von Phenol und Novolac-C im nahen Infrarot.

CH (11500 Å) und aliphatischem CH (12100 Å). Daneben läßt sich eine breite Absorptionsbande von 14000 bis 16000 Å feststellen, die sich auf Kombinationen der ersten CH-Oberschwingung mit Skelett- oder Deformationsschwingungen bezieht, sowie schwache Absorptionen in dem Bereich von 8000 bis 10000 Å der dritten Oberschwingungen. Bei gesteigerter Schichtdicke vermag man auch höhere Oberschwingungen in dem sichtbaren Spektrum zu unterscheiden (Abbildung 2). In dem langwelligeren Teil (15000 bis 20000 Å) steigert sich allmählich aus

verschiedenartigen Ursachen die Extinktion. Eine von diesen, kurzwelliges Streulicht, kann man durch Anwendung eines Infrarotfilters weitgehend beseitigen. Die Apparatur gestattet aber nicht, bei Wellenlängen über 15000 Å Messungen durchzuführen.

Die aliphatische CH-Absorptionsspitze ist häufig nicht formrein; sie kann beispielsweise eine Ausbauchung oder eine Mulde aufweisen. Eines

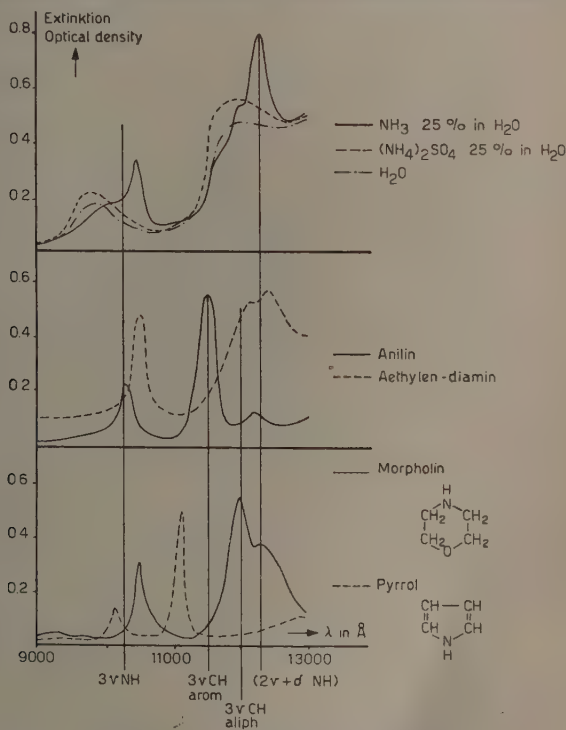


Abb. 4. Absorptionen der NH-Gruppen im nahen Infrarot.

und das andere kann auf das gleichzeitige Vorhandensein von CH_2 - und CH_3 -Gruppen zurückgeführt werden. Diese Absorptionen auf graphischem Wege zu entwirren, ist nicht sehr einfach. Evans und Hibbart¹ haben an Hand der mittleren spezifischen Extinktionen für drei Wellenlängen in Erdölprodukten die Gehalte an aromatischem CH , aliphatischem CH_2 und CH_3 bestimmt.

Absorptionen der Oberschwingungen in diesem Wellenbereich zeigen mehr Einzelheiten als Absorptionen der zugehörigen Grundschiwingungen, die man unter Verwendung eines NaCl-Prismas mit IR-Apparaten erhält.

Bei Phenol und Novolac C (Abb. 3) erkennt man außer $3\nu_{\text{CH- arom}}$ und $4\nu_{\text{CH- arom}}$ auch $3\nu_{\text{OH}}$ bei $9900\text{ \AA}$, und in Novolac C außerdem $3\nu_{\text{CH- aliph}}$ bei $12100\text{ \AA}$, sowie einen Beginn von Elektronenabsorption unterhalb $8000\text{ \AA}$.

NH_3 in Wasser (Abb. 4) weist unterschiedlich bei $10450\text{ \AA}$ ($3\nu_{\text{NH}}$) und $12360\text{ \AA}$ (mutmaßlich $2\nu_{\text{NH}}$ + Deformationsschwingung NH) starke

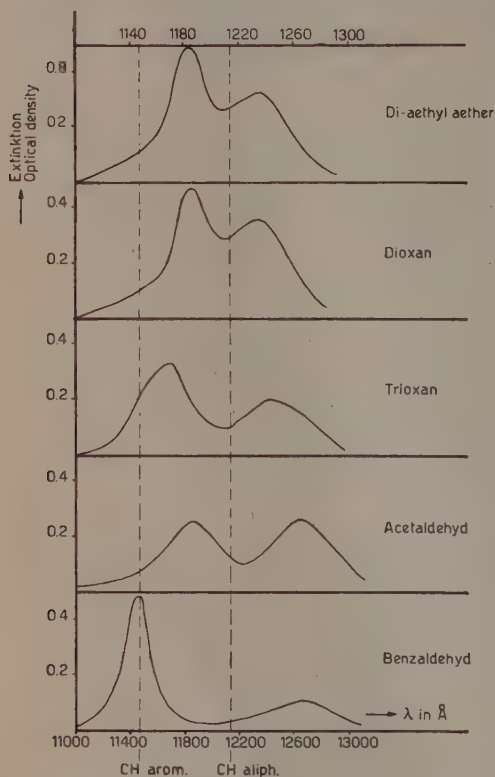


Abb. 5. Störende Wirkung von O-Atomen auf CH-Oberschwingungen.

Absorptionsspitzen auf. Das NH_4^+ -Ion in wäßriger Lösung zeigt überhaupt keine Absorption. Dieses Fehlen der Absorption ist bisher noch nicht völlig geklärt⁸. Auch sonstige NH-Gruppen in Aromaten und Aliphaten verzeichnen die $3\nu_{\text{CH}}$ -Absorption und zwischen 12150 und $12350\text{ \AA}$ zeigen sie eine scharf ausgeprägte Absorptionsbande der Kombinationsschwingung.

Enthält das Molekül Äther- oder Carbonylgruppen, so treten bekanntlich ernsthafte Störungen in der aliphatischen Absorption auf^{3,9}. Bei Äthern gabelt sich die aliphatische CH-Spitze; die Gabelung ist am ausgeprägtesten bei Trioxan, das bei 11700 und $12400\text{ \AA}$ Maxima zeigt (Abb. 5); bei Aldehyden tritt die übliche Absorption in Er-

scheinung und daneben eine Spitze bei $12700\text{ \AA}$. Ähnliche Phänomene gibt es bei den Grundschnwingungen. Mit Rücksicht auf diese Störungen beschränkten sich unsere quantitativen Untersuchungen zunächst auf Alkylaromaten und Hydrogenierungsprodukte. Die Reproduzierbarkeit der Messung erwies sich als befriedigend; es stellte sich weiterhin heraus, daß in dem Temperaturbereich 20 bis 70° C die Temperatur fast keinen Einfluß auf die Extinktion

ausübt, wohingegen bekanntlich eine Änderung der Spaltweite starke Auswirkung zeigt. Sämtliche Messungen erfolgten mit einer Spaltweite von 0,05 mm.

Für die aromatische und aliphatische CH-Absorption gilt, daß der spezifische maximale Extinktionskoeffizient pro CH-Gruppe† innerhalb gewissen Grenzen schwankt. Dies wird in Tabelle 1 und 2 an Hand einiger Beispiele gezeigt.

Tabelle 1. Molekularer Extinktionskoeffizient pro aromatische CH-Gruppe in betreff der zweiten Oberschwingung.

Substanz	$\lambda_{\max}$	$10^3 \times \varepsilon_{\max}$	Zahl vorhandener CH-Gruppen	Konzentration in g/100 ml	Lösungsmittel
Benzol	11510	115	6	—	Flüssigkeit
Toluol*	11520	119	5	—	"
Xylol*	11550	119	4	—	"
Mesitylen*	11600	133	3	—	"
Tetralin*	11500	106	4	—	"
Biphenyl	11450	112	10	16	CCl ₄
Naphthalin	11475	117	8	16	CCl ₄
Phenanthren	11480	123	10	12	CCl ₄
Anthracen	11500	142	10	2	CS ₂
Pyren	11525	155	10	12	CS ₂

Tabelle 2. Molekularer Extinktionskoeffizient pro aliphatische CH-Gruppe in betreff der zweiten Oberschwingung.

Substanz	$\lambda_{\max}$	$10^3 \times \varepsilon_{\max}$	Zahl vorhandener CH-Gruppen	Konzentration in g/100 ml	Lösungsmittel
Toluol*	12000	89	3	—	Flüssigkeit
Xylol*	12000	72	6	—	"
Mesitylen*	12010	81	9	—	"
Tetralin*	12150	83	8	—	"
Cyclohexan	12100	78	12	—	"
Dekalin	12150	81	18	—	"
Hydrogeniertes Phenanthren	12125	72	24	6	CCl ₄
Hydrogeniertes Anthracen	12150	79	24	4	CCl ₄
Hydrogeniertes Pyren	12175	77	26	6	CCl ₄

* Nach Entwirrung auf graphischem Wege der Aromat- und Aliphatspitzen.

† Das heißt: Molekularer dekadischer Extinktionskoeffizient/Anzahl CH-Gruppen pro Molekül.

In einer Verbindung bekannten Molekulargewichts läßt sich aber die vorhandene Zahl der aromatischen und aliphatischen CH-Gruppen annähernd bestimmen.

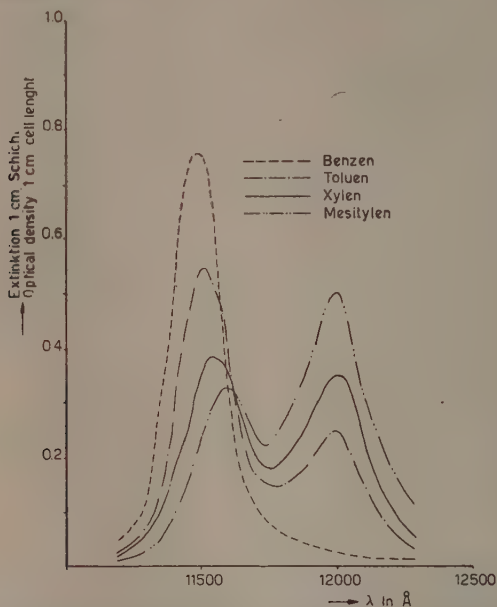


Abb. 6. Zweite CH-Oberschwingungen von Benzol und seinen Homologen.

Als Größe, die für die Betriebskontrolle brauchbar ist (mit anderen Worten: um das Verhältnis Aromat zu Aliphat in Produkten bzw. Reaktionsgemischen zu bezeichnen), wurde der Quotient:

$$\frac{\text{Maximale Extinktion der aromatischen CH-Bande}}{\text{Maximale Extinktion der aliphatischen CH-Bande}}$$

eingeführt (Abb. 6 und Tabelle 3).

Tabelle 3. „VARAL“-Indices von Benzol und Homologen.

	E_{arom}	E_{alif}	VARAL-Index
Benzol.....	0,77	(0,04)	(19)
Toluol.....	0,55	0,25	2,2
Xylol.....	0,39	0,36	1,1
Mesitylen....	0,33	0,50	0,7

E : Extinktion der betreffenden Flüssigkeit bei 1 cm Schichtdicke.

Dieser Quotient ist sowohl von dem Molekulargewicht wie auch von dem spezifischen Gewicht unabhängig, im übrigen ist er nur in geringem Maße abhängig von der angewandten Temperatur und Spaltweite. Diese Größe, die von uns als „VARAL“-Index (Verhältnis aromatischer zu aliphatischen CH-Gruppen) bezeichnet wird, ließ sich in unseren Betrieben mit ausgezeichnetem Erfolg verwenden und wurde u. a. benutzt für die Überwachung von Wasserstoffanlagerungsreaktionen, für die Deutung von Benzin-Benzol-Treibstoffgemischen, daneben für die von Waschöl und von Kunststoffen, welche letztere eine relativ gute Durchsicht aufweisen sollen.

Zum Schluß möchten wir Herrn Dr. H. W. Deinum für sein besonderes Interesse und für die mit ihm geführten Diskussionen danken.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß man unter Zuhilfenahme des *Beckmanschen* UV-Spektrophotometers Absorptionen der zweiten Oberschwingung der CH-, OH- und NH-Gruppe bequem messen kann. Die anzuwendende Schichtdicke beläuft sich für Flüssigkeiten auf 1 cm, für Feststoffe, die dann in 10%iger Lösung (in CCl_4 oder CS_2) vorhanden sein müssen, auf 10 cm. Eine qualitative Deutung von OH, NH, aromatischem CH, paraffinischem CH und bisweilen auch von olefinischem und „hyperaromatischem“ CH (Pyrrol, Thiophen) ist möglich. Sauerstoffhaltige Verbindungen zeigen gewisse Anomalien. Als praktische Größe für die Charakterisierung aromatisch-aliphatischer Produkte wird der „VARAL-Index“ vorgeschlagen (Verhältnis der maximalen Extinktion der aromatischen zu derjenigen der aliphatischen CH-Bande).

Summary.

It has been shown that, with the aid of the *Beckman* UV spectrophotometer, it is relatively easy to measure absorptions of the second harmonic over vibration of the CH-, OH-, and NH-group. The layer thickness to be employed for liquids is up to 1 cm; for solids, which must be used in 10% solution (in CCl_4 or CS_2) the layer must be 10 cm. It is possible to detect OH, NH, aromatic CH, paraffinic CH, and sometimes also olefinic and „hyperaromatic“ CH (pyrrol, thiophene). Certain anomalies are exhibited by oxygen-containing compounds. It is proposed that the „Varal index“ be used as a practical value for characterizing aromatic-aliphatic products. This index represents the ratio of the maximum extinction of the aromatic to those of the aliphatic CH bonds.

Résumé.

Avec l'aide du spectrophotomètre *Beckman*, il est relativement facile de mesurer l'absorption du second harmonique de vibration des groupes OH—, CH— et NH—. L'épaisseur de la couche à employer est de 1 cm pour les liquides; pour les solides, que l'on emploie en solution à 10% (dans CCl_4

ou CS_2) l'épaisseur atteint 10 cm. Il est possible de détecter OH, NH, CH aromatique, CH paraffinique et quelquefois olifénique et CH «hyperaromatique» (pyrrol, thiophène). Certains composés oxygénés présentent des anomalies. On propose l'emploi de l'index «Varal» comme valeur pratique caractérisant les produits aliphatiques-aromatiques. Cet index représente le rapport des maxima d'extinction des liaisons CH, aliphatiques et aromatiques, respectivement.

Diskussion.

H. Luther (Braunschweig): Sie haben beim Xylol gezeigt, daß Sie den Varal-Index im Verhältnis zur Isomerie messen. Das o-Xylol hat einen anderen Index als das p-Xylol oder m-Xylol.

H. Groenewege: Wir haben dies untersucht; es war nur ein sehr kleiner Effekt feststellbar.

H. Luther: Beim Beispiel des Anilins ist mir aufgefallen, daß Sie die symmetrische und asymmetrische Valenzschwingung nicht mehr getrennt sehen.

H. Groenewege: Nein, vielleicht war die Dispersion unseres Gerätes zu klein.

Literatur.

- ¹ A. Evans, R. R. Hibbart und A. S. Powell, *Analyt. Chemistry* **23**, 1604 (1951).
- ² G. Garthier, *C. r. acad. sci., Paris* **231**, 962, 1133, 1453 (1950).
- ³ E. Lippert und R. Mecke, *Z. Elektrochem.* **55**, 366 (1951).
- ⁴ O. R. Wulf und U. Liddell, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 1464 (1935); **58**, 1991, 2287 (1936).
- ⁵ R. Mecke, *J. Chem. Physics* **20**, 1935 (1952).
- ⁶ V. M. Zezyulinskii, *Zhur. Fiz. Khim.* **24**, 1242 (1950); **25**, 702 (1951) [*Chem. Abstr.* **45**, 4558 (1951); **46**, 4911 (1952)].
- ⁷ M. Aumeras, B. Laugrost und R. Minangoy, *Bull. soc. chim. France* **1952**, 311.
- ⁸ P. Barchewitz und G. Costeanu, *C. r. acad. sci., Paris* **207**, 722 (1938). M. Freymann, R. Freymann und Yeou Ta, **207**, 728 (1936). R. Pohlman, *Z. Physik* **79**, 394 (1932).
- ⁹ P. Barchewitz, *Ann. physique [XI]* **18**, 167 (1943).

Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Spektrographische Messung der Dissoziationskonstante bei hochpolymeren Stoffen.

Von

E. Schauenstein.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 23. Oktober 1954.)

Spricht man von der elektrolytischen Dissoziation hochpolymerer Stoffe, so erscheint eine schärfere Definition dieses Begriffes zunächst notwendig. Fürs erste muß unterschieden werden, ob das Molekül etwa lediglich aus der betreffenden dissoziationsfähigen Gruppe besteht. Dann werden deren elektrolytische Eigenschaften im wesentlichen das elektrochemische Verhalten des Gesamtmoleküls bestimmen. Anders liegt der Fall, wenn die dissoziierende Gruppe nur einen kleineren oder größeren Bestandteil des Makromoleküls ausmacht, wobei noch zu unterscheiden ist, ob sie die einzige dissoziierende Gruppe darstellt oder ob daneben noch andere ionisierbare Gruppen im Molekül vorhanden sind. In diesem Fall werden die elektrolytischen Eigenschaften einer bestimmten Gruppe das elektrochemische Verhalten des Gesamtmoleküls nur zu einem gewissen Teil bestimmen. Hierher gehören unter anderem die Proteine mit ihrem Gehalt an sauren und basischen Gruppen und wir wollen unser Augenmerk hier speziell auf die sauren Oxyphenylgruppen richten, die in der Seitenkette des *l*-Tyrosins in den meisten Proteinen anwesend sind und somit deren elektrolytische Eigenschaften sehr entscheidend mitbestimmen.

Zu diesen Eigenschaften zählen bekanntlich z. B. das Bindungsvermögen gegenüber Säuren und Basen, die isoelektrischen Effekte, Löslichkeit, Fällbarkeit, Komplexbildung mit Fremdmolekülen und -ionen u. a. m.

Es leuchtet unmittelbar ein, daß die Erforschung der sauren Dissoziation der Oxyphenylgruppen in Proteinen einen aufschlußreichen Einblick

in die Zusammenhänge zwischen Struktur und chemischen Eigenschaften der Proteine eröffnen kann. Eine verhältnismäßig noch selten voll ausgenützte, jedoch sehr aussichtsreiche experimentelle Voraussetzung für solche Untersuchungen ist durch die Tatsache gegeben, daß die undissoziierte ($-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{OH}$) und dissoziierte ($-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{O}^{(-)}$) Form des Tyrosins verschiedene Absorptionsmaxima im mittleren Quarz-Ultraviolett besitzen, wie Abb. 1 zeigt¹. Die Maxima sind so weit voneinander abgesetzt, daß eine quantitative Bestimmung von Phenol- und Phenolat-Form nebeneinander und damit die Ermittlung der jeweiligen

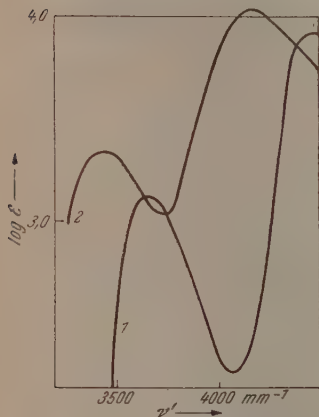


Abb. 1. UV-Absorptionsspektren von L-Tyrosin in wässriger Lösung. Kurve 1: $p_H = 7$; Kurve 2: $p_H = 13$.

Gleichgewichtslage bei verschiedenem p_H möglich ist. Im folgenden seien die Grundzüge des Verfahrens kurz zusammengefaßt: Man bestimmt bei einer Wellenzahl den Extinktionskoeffizienten des vollständig undissoziierten (ϵ_1) und des vollständig dissoziierten (ϵ_2) Tyrosins und des beim betreffenden p_H -Wert sich einstellenden Gleichgewichtes beider Formen (ϵ_x).

Der phenolische Dissoziationsgrad ergibt sich dann einfach zu

$$\alpha = \frac{\epsilon_x - \epsilon_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1}$$

Der Frage, bei welcher Wellenzahl man am besten auswertet, muß besonderes Augenmerk zugewendet werden:

Wie sich aus der Formel ergibt, darf ($\epsilon_2 - \epsilon_1$) nicht zu klein sein und

in Verbindung mit der experimentellen Fehlerbreite von $\pm 0,01 \log \epsilon$ ergibt sich für reines Tyrosin ein ν' -Wert von 3400 bis 3450 als der günstigste, der die Maximumwellenzahl der Phenolat-Form darstellt. Dieser Wert kann auch bei Tyrosin-Tryptophanmischungen verwendet werden, falls es nicht auf maximale Genauigkeit ankommt. Für möglichst exakte Messungen bei solchen Gemischen, die ja bei Proteinen außerordentlich häufig sind, benützt man am besten die Wellenzahl von 4000 ν' , da hier die Kurven nicht so steil verlaufen und auch die Differenz ($\epsilon_2 - \epsilon_1$) meist verhältnismäßig groß ist. Selbstverständlich muß erst geprüft werden, ob nicht etwa, wie Tanford⁶ angenommen hat, die Überlagerung von Tryptophan- und Tyrosinabsorption den Verlauf der aus den Spektren gewonnenen phenolischen Dissoziationskurve beeinflusst. Wir haben diese Frage quantitativ geprüft und gefunden, daß bei den üblichen Verhältnissen von Tyrosin zu Tryptophan die nach der obigen Formel ermittelten

α -Werte durch die Absorptionsüberlagerung nicht merklich beeinflußt werden, was auch Kurve 1 a in Abb. 5 beweist.

Häufig kommt es auch beim Eiweiß vor, daß sich den bereits erwähnten zwei Aromatenabsorptionen noch ein weiteres Absorptionsinkrement überlagert, das meist noch eine eigene pH -Abhängigkeit aufweist: die Absorption der durch Wasserstoffbrücken gebundenen Peptidgruppen. In solchen Fällen muß bei mehreren Wellenzahlen gearbeitet und so versucht werden, die verschiedenen Dissoziationsvorgänge möglichst getrennt aus den Spektren abzuleiten.

Trägt man nun den phenolischen Dissoziationsgrad α gegen das pH auf, so erhält man die phenolische Dissoziationskurve des Tyrosins. Der pH -Wert, der einem α von 0,5 entspricht, stellt dann, wie einfach aus dem Massenwirkungsgesetz folgt, den negativen Logarithmus der phenolischen Dissoziationskonstante, also pK , dar.

Es hat sich nun gezeigt, daß die phenolische Tyrosindissoziationskurve beim Übergang von der freien Aminosäure zum peptidgebundenen Tyrosin unter Umständen sehr erhebliche Veränderungen erfährt, wobei es sich grundsätzlich um Verschiebungen nach größeren pH -Werten handelt.

Daraus ergeben sich Verschiebungen der phenolischen Tyrosindissoziationskonstante, die in Tabelle 1 angeführt sind:.

Tabelle 1.

	pK	Autoren
<i>l</i> -Tyrosin	10,05; 10,1; 9,84	<i>Crammer</i> und <i>Neuberger</i> ² , <i>Fromageot</i> und <i>Schnek</i> ³ , <i>Schauenstein</i> ⁴
Glycyl-Tyrosin ...	9,96	<i>Bruigom</i> ⁵
Tyrosyl-Cystein ..	10,5	<i>Fromageot</i> und <i>Schnek</i> ³
Lysozym	10,8	<i>Bruigom</i> ⁵
Insulin	10,6—11,8	<i>Crammer</i> und <i>Neuberger</i> ²
Serumalbumin ...	11,7	<i>Tanford</i> ⁶

Der Einfluß der peptidischen Bindung von Carboxyl- bzw. Amino- gruppe des Tyrosins macht sich nur verhältnismäßig geringfügig bemerkbar⁷ (höchstens etwa $\Delta pK = 0,4$), so daß man annehmen kann, daß der Hauptanteil der bei den Proteinen beobachteten beträchtlichen Änderungen von pK nur ein scheinbarer Effekt ist, der durch die speziellen Verhältnisse im Proteinmolekül bedingt ist. Als Ursache werden rein elektrostatische Effekte⁶ sowie Beteiligung der phenolischen Hydroxylgruppe an Wasserstoffbrückenbindungen angenommen. Die folgenden Ausführungen sollen zeigen, daß die spektrometrische Messung der Tyrosindissoziation in Eiweißkörpern eine wesentliche Verfeinerung der bisherigen Erkenntnisse ermöglicht.

Wir wollen als nächstes festhalten, daß die oben erwähnten Verschiebungen der phenolischen Tyrosindissoziationskurven beim Eiweiß nicht uniform sind, sondern daß man unterscheiden muß zwischen Parallelverschiebungen der Gesamtkurve und Veränderungen im Kurvenverlauf.

Ein Beispiel für den erstgenannten Effekt zeigt Abb. 2 (Kurven 2, 3 und 4). Wir entnehmen daraus, daß die phenolische Tyrosindissoziation sehr empfindlich auf Eingriffe in die Proteinstruktur anspricht, was die Richtigkeit der oben erwähnten scheinbaren Veränderung der Dissoziationskonstanten durch Milieueinfluß oder Wasserstoffbrücken überzeugend

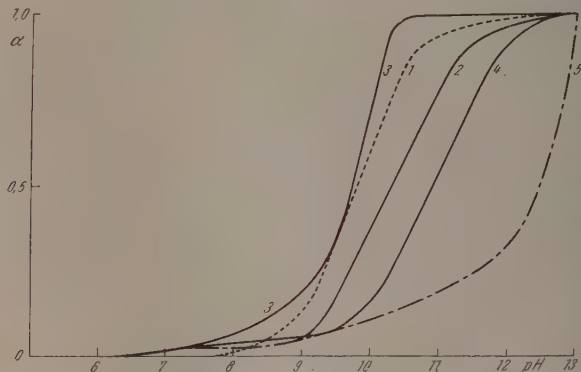


Abb. 2. Phenolische Tyrosindissoziation von Seidenfibroinlösungen und -filmen. Kurve 1: *l*-Tyrosin; Kurve 2: Renaturierte Fibroinlösung; Kurve 3: Seidenfibroin in LiBr-Lösung; Kurve 4: Dieselbe Lösung nach Dialyse; Kurve 5: Film aus Kokonseide. (Kurven 2 bis 4 nach: E. Schauenstein, E. Treiber, W. Berndt und Mitarb., Mh. Chem. **85**, 120 [1954].)

demonstriert. Es ist klar, daß die Parallelverschiebung der Dissoziationskurve nur dann eintreten wird, wenn sich die dissoziationshemmenden Effekte auf sämtliche anwesenden Tyrosinreste gleichmäßig erstrecken.

Nehmen wir aber an, daß die Effekte nur einen Teil der Oxyphenylgruppen betreffen, während die übrigen frei, und zwar mit unveränderter Dissoziationskonstante, dissoziieren können, dann muß es auch zu Veränderungen im Kurvenverlauf kommen. Die folgende Abb. 3 soll dies erläutern.

Kurve 1 stelle die unbehinderte Tyrosindissoziation dar, die Kurven 2 und 3 resultierende Dissoziationskurven, wenn man den blockierten Anteil mit 50% und 75% ansetzt und den Rest frei, gemäß Kurve 1, dissoziieren läßt.

Zwangsläufig drängt sich nunmehr die Frage nach der Art der blockierenden Faktoren auf und es leuchtet ein, daß für die teilweise Hemmung der Tyrosindissoziation wohl nur mehr die phenolische Wasserstoffbrücke als Ursache in Betracht zu ziehen ist. Nimmt man schließlich

an, daß solche Brücken, die bekanntlich sehr alkalilabil sind, von einem bestimmten p_H an gesprengt werden, so muß ein Kurvenverlauf vom Typ der Kurve 3 a in Abb. 3 erwartet werden. Hierbei wurde ein p_H -Wert von 10,5 willkürlich als „Sprengungs- p_H “ angenommen.

Das Wesentliche am Kurvenverlauf 3 a ist demnach vor allem das anomal flach ansteigende Stück, bis α etwa 0,2, mit dem anschließenden steilen Anstieg.

Selbstverständlich erfordern alle diese Annahmen die experimentelle Prüfung. Wir konnten den teilweisen Tyrosinblockierungseffekt erstmalig, gemeinsam mit *Kratky* und *Gold*⁸, am Seidenfibroin tatsächlich beobachten, und zwar beim festen, fibrillär denaturierten Seidenfilm (Abbildung 2, Kurve 5).

Da im gelösten, korpuskularen Seidenfibroinogen (hergestellt nach *Howitt*⁹) von einer Teilblockierung nichts zu bemerken ist (Kurve 1), wird es möglich, durch einfache Quotientenbildung zwischen Kurve 1 und 2 im Gebiet bis p_H 11,5 den blockierten Anteil der Oxyphenylgruppen im Seidenfilm wenigstens angenähert quantitativ zu ermitteln. Es ergaben sich rund 75% der insgesamt anwesenden Oxyphenyle.

Nimmt man an, daß die phenolischen Hydroxylgruppen an der Oberfläche der Mizelle liegen, so ergibt sich ein plausibler Zusammenhang mit der röntgenographisch ermittelten Mizelldicke¹⁰.

In bemerkenswerter Analogie zum Seidenfibroin konnte die teilweise Tyrosinblockierung von *Bayzer*¹¹ auch beim Nagelkeratin und gemeinsam mit *Hochenegger*¹² beim Fibrin beobachtet werden.

Durch Lösung der Fibrinfilme in alkalischer Harnstofflösung kann die Teilblockade aufgehoben werden und man gewinnt so eine Bezugs-kurve für die Quotientenbildung und damit die Grundlage für eine angenäherte Bestimmung des im Fibrin blockiert eingebauten Tyrosinanteils, der sich zu 80% ergab (Abb. 4, Kurve 4). Aufschlußreich war auch die spektrometrische Messung der Tyrosindissoziation am gedehnten Fibrinfilme, der die nunmehr vollständige Blockierung erkennen ließ. Offenbar hat also die Dehnung, in deren Gefolge Doppelbrechung und Röntgenorientierung auftraten, zu einer mehr oder minder vollständigen

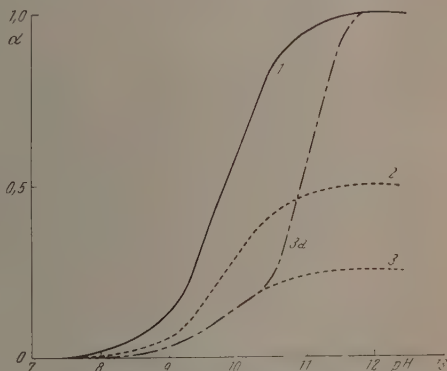


Abb. 3. Modelldissoziationskurven. Kurve 1: *l*-Tyrosin; Kurve 2: 50% blockiert; Kurve 3: 75% blockiert; Kurve 3a: 75% blockiert, mit „Sprengungs- p_H “ bei 10,5.

Ausrichtung¹³ der Fadenmoleküle des Fibrins geführt, wobei auch die noch freien phenolischen Hydroxylgruppen durch Wasserstoffbrücken fixiert werden. Spektral gibt sich das so zu erkennen, daß gedehnte Fibrinfilme bis $p_H \sim 11$ das Spektrum der Phenolform zeigen (Abb. 4, Kurve 3). Erhöht man die Alkalikonzentration weiter, so erfolgt die Dissoziation, das heißt die blockierenden Wasserstoffbrücken werden gesprengt. Dies ist übrigens auch bereits äußerlich daran zu merken, daß sich das Präparat ab etwa p_H 12,6 im Quellungsmittel aufzulösen beginnt.

Es erscheint naheliegend, die Erscheinung der Faserorientierung und

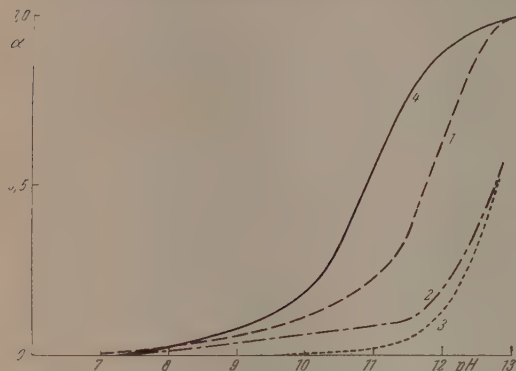


Abb. 4. Phenolische Tyrosindissoziation in Fibrinogen-Fibrin¹⁰. Kurve 1: Fibrinogenlösung; Kurve 2: Fibrinfilm; Kurve 3: Fibrinfilm, um 150% gedehnt; Kurve 4: Fibrin in Harnstofflösung.

der zusätzlichen Tyrosinblockade durch die Annahme miteinander in Zusammenhang zu bringen, daß im Zuge der parallelen Ausrichtung der Fadenmoleküle auch eine laterale Aneinanderlagerung erfolgt, wobei es zum „Einschnappen“ der Wasserstoffbrücken an den seitlich aus den Teilchen herausragenden Oxyphenylgruppen kommt. Daraus folgt, daß das Ausmaß der Blockade einen bisher

neuen Einblick in die Vorgänge bei der Orientierung von Faserproteinen gewährt und ein, unter Umständen sogar quantitatives, Maß für die Ausbildung von zwischenmolekularen Querverbindungen gibt.

Die spektrale Messung der Tyrosindissoziation im Monomeren des Fibrins, im korpuskularen Fibrinogen, ergab, daß sich auch der Übergang: Korpuskularprotein $\rightarrow$ Faserprotein im phenolischen Dissoziationsverhalten charakteristisch äußert: Abb. 4, Kurve 1. Die Auswertung der erhaltenen Kurve ergibt einen blockierten Anteil von rund 50% und man darf daraus schließen, daß bereits die Fibrinbildung unter Ausbildung der phenolischen Wasserstoffbrücken verläuft. Die Tatsache, daß Fibrin durch alkalische Harnstofflösung, die bekanntlich die Peptidbindungen selbst nicht angreift, glatt gelöst wird, wobei ein nicht mehr polymerisationsfähiges Produkt entsteht (Dissoziationskurve 4 der Abb. 4), demonstriert eindrucksvoll, daß die Polymerisation lediglich durch Ausbildung von Nebervalenzbrücken und nicht etwa durch durchgehende Peptidbindungen gekennzeichnet ist.

Die beim Fibrinogen beobachtete teilweise Tyrosinblockierung hat uns gezeigt, daß es auch intramolekulare phenolische Wasserstoffbrücken gibt, die zweifellos zum Zusammenhalt des Moleküls beitragen. Schon Crammer und Neuberger² fanden vor etwa 10 Jahren, daß sich das UV-Spektrum von Eialbumin im p_H -Gebiet zwischen 9,5 und 12 nicht verändert, sondern dem bei p_H 4,9 gefundenen gleicht. Erst bei p_H 13 trat die Ionisation aller anwesenden Oxyphenyle ein. Die genannten Autoren schlossen daraus, daß unterhalb p_H 13 von den insgesamt anwesenden zehn Tyrosylgruppen nur zwei frei dissoziieren könnten.

Außer beim Fibrinogen konnten gemeinsam mit Gold beim Serumalbumin¹⁴ und mit Bayzer¹¹ beim γ -Globulin prinzipiell die gleichen Befunde erhoben werden (Abb. 5).

Nimmt man an, daß die intramolekulare phenolische Wasserstoffbrücke tatsächlich einen wesentlichen Beitrag zum inneren Zusammenhalt des Teilchens liefert, so muß man erwarten, daß das Molekül im p_H -Gebiet oberhalb des jeweiligen „Sprengungs- p_H -Wertes“ zerfällt. Dies konnte in gemeinsamen Versuchen mit Klingenberg sowohl beim Fibrinogen¹⁵, wie auch beim Serumalbumin¹⁶ auf elektrophoretischem Wege bewiesen werden, wobei die Reversibilität dieses Molekülzerfalles von besonderem Interesse erscheint.

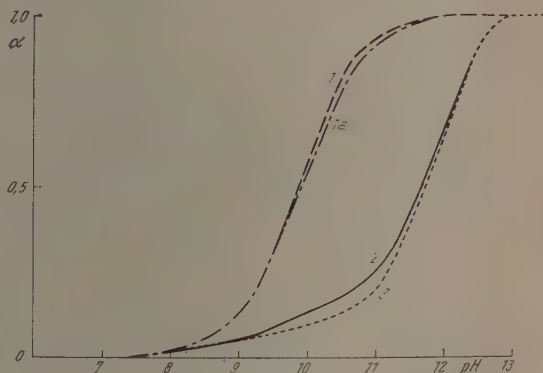


Abb. 5. Phenolische Tyrosindissoziation in γ -Globulin und Serumalbumin. Kurve 1: *l*-Tyrosin; Kurve 1a: 1-m *l*-Tyrosin + 0,4-m *l*-Tryptophan (Auswertung bei 4000 μ); Kurve 2: γ -Globulin; Kurve 3: Serumalbumin¹².

Zusammenfassung.

Die UV-spektrographische Vermessung der phenolischen Tyrosindissoziation in Proteinen zeigt — im Vergleich mit der Dissoziationskurve des freien *l*-Tyrosins — zwei Anomalieeffekte: a) Parallelverschiebung nach größeren p_H -Werten, b) Verschiebung unter gleichzeitiger Änderung des Kurvenverlaufes.

Es wird gezeigt, daß a) am besten mit der Annahme einer alle Tyrosingruppen erfassenden Dissoziationshemmung (vollständige Wasserstoffbrückenbindung oder Milieueffekt) zu erklären ist, während b) auf eine teilweise Tyrosinblockierung durch Wasserstoffbrücken schließen läßt.

Hierfür wird eine modellmäßige graphische Deutung gegeben. Die Größe des blockierten Anteils erscheint wichtig, da sich einerseits Anhaltspunkte für einen Zusammenhang mit der Mizelldicke bei Faserproteinen gezeigt haben (*Kratky*), andererseits damit ein neues Kriterium für die Vorgänge bei der Polymerisation und Faserorientierung der Proteine gegeben scheint.

Summary.

In comparison with the dissociation curve of free *l*-tyrosin, the UV-spectrographic measurement of the phenolic tyrosin dissociation in proteins shows two anomalous effects: (a) parallel shifting toward higher p_H values; (b) shifting with simultaneous alteration of the course of the curve. It has been shown that (a) is best explained by assuming, for all tyrosin groups, a retardation of dissociation (complete hydrogen-bridge formation or milieu effect), whereas (b) leads to the conclusion that there is a partial tyrosin blocking through hydrogen bridges. A graphic explanation, by means of a model, is given for this. The size of the blocked constituent appears to be important, since on one hand reference points have been found for a relation with the micelle thickness in the case of fiber proteins (*Kratky*), and, on the other hand, a new criterion seems to have been provided for the processes occurring in the polymerization and fiber orientation of proteins.

Résumé.

La mesure spectrographique dans l'ultraviolet de la dissociation phénolique de la tyrosine en protéines montre - par comparaison avec la courbe de dissociation de la tyrosine-*l* libre — deux anomalies: a) une translation vers les plus grandes valeurs du p_H , b) un décalage des accidents simultanés de la courbe. On montre que l'explication la plus plausible pour a) est l'hypothèse d'un retard très net à la dissociation de tous les groupements tyrosine (dissociation complète de la liaison hydrogène ou effet du milieu), tandis que pour b), on doit conclure à un blocage partiel de la tyrosine par liaison hydrogène. Pour cela on donne une interprétation graphique. La grandeur de la partie bloquée paraît importante, puisque, d'une part, on a montré la dépendance entre la grosseur des micelles chez les protéines fibreuses avec les points d'arrêt (*Kratky*) et que d'autre part, un nouveau critérium semble être donné pour les méthodes de polymérisation et d'orientation des fibres de protéines.

Diskussion.

H. Spingler (Mannheim): Ist das Spektrum von Tyrosin im Seidenfibroin bei einem p_H -Wert, bei dem die phenolische OH-Gruppe sicher nicht dissoziiert ist, identisch mit dem Spektrum von Tyrosin in freiem Zustand beim selben p_H -Wert? Es ist eventuell anzunehmen, daß durch die Wasserstoffbrückenbindung eine Verschiebung im Spektrum verursacht wird.

H. Schauenstein: Das Phenolatmaximum absorbiert so weit abgesetzt vom Phenolmaximum im Eiweiß überhaupt im Tyrosin —, daß wir direkt aus der Extinktionsmessung im Phenolatgebiet den Prozentanteil an Phenolat angeben können.

H. Spingler: Ist tatsächlich die Absorption der Lösung mit einer bestimmten Konzentration an Tyrosin aus Seidenfibroin bei einem p_H -Wert von 7, wo nichts dissoziiert ist und nur Wasserstoffbrückenbindung besteht,

gegenüber einer Messung von freiem Tyrosin in einer Lösung ähnlicher Konzentration so, daß die gleichen Spektren resultieren oder sind sie durch die Wasserstoffbrückenbindung verändert?

H. Schauenstein: Die Wasserstoffbrückenbindung äußert sich, wenn überhaupt, nur sehr gering im Eiweißspektrum. Der einzige Einfluß, den wir feststellen konnten, ist eine um ca. 30 ν' -Einheiten erfolgende Rotverschiebung. Dieser Einfluß ist so gering, daß er bei Relativmessung — wir messen nur im Eiweißspektrum — praktisch keine Rolle spielt, auch wenn er vorhanden ist. Dadurch gibt es keine Beeinflussung der Dissoziationswerte.

Literatur.

- ¹ E. Holiday, Biochem. J. **30**, 1795 (1936).
- ² J. Crammer und A. Neuberger, Biochem. J. **37**, 302 (1943).
- ³ C. Fromageot und G. Schnek, Biochim. et Biophys. Acta **6**, 113 (1950).
- ⁴ E. Schauenstein, Melliands Textilber. **33**, 591 (1952).
- ⁵ E. Bruigom, Thesis Univ. Leiden (1950).
- ⁶ C. Tanford, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 441 (1950).
- ⁷ G. Beaven und E. Holiday, Advances in Protein Chem. VII, 319 (1952).
- ⁸ E. Schauenstein, O. Kratky und O. Gold, Melliands Textilber. **35**, 375 (1954).
- ⁹ D. Coleman und F. O. Howitt, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **190**, 145 (1946).
- ¹⁰ O. Kratky, G. Porod, E. Schauenstein und A. Sekora, Mh. Chem. **85**, 461 (1954).
- ¹¹ H. Bayzer, Diss. Univ. Graz (1954).
- ¹² E. Schauenstein und M. Hochenegger, Z. Naturforsch. **8b**, 473 (1953).
- ¹³ O. Kratky und E. Schauenstein, Z. Elektrochem. **55**, 626 (1951).
- ¹⁴ O. Gold, Diss. Univ. Graz (1953). E. Schauenstein und O. Gold, Mh. Chem. **84**, 209 (1953).
- ¹⁵ H. Klingenberg und E. Schauenstein, Z. Naturforsch. **8b**, 483 (1953).
- ¹⁶ H. Klingenberg und E. Schauenstein, bisher unveröffentl. Verss.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität
Graz.

Über die quantitative Berücksichtigung der Tyndallabsorption im UV-Absorptionsspektrum von Proteinen.

Von

H. Bayzer und E. Schauenstein.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. Oktober 1954.)

Um den Einfluß der sogenannten konservativen oder Tyndallabsorption aus UV-Absorptionsspektren von Proteinen eliminieren zu können und eine quantitative Auswertung dieser Spektren zu ermöglichen, wurde seinerzeit gemeinsam mit *E. Treiber* ein Extrapolationsverfahren ausgearbeitet¹. Dieses ist dem von *Schramm* und *Dannenberg*² veröffentlichten prinzipiell ähnlich und beruht darauf, daß die konservative Lichtabsorption in einem Gebiet bestimmt wird, in dem praktisch keine konsumptive Absorption vorliegt. Man erhält dabei in doppelt-logarithmischem Maßstabe eine Gerade, die der vereinfachten *Rayleigh*schen Beziehung $\varepsilon' = k \cdot \nu'^n$ genügt. Durch lineare Extrapolation ergibt sich dann der mutmaßliche Wert der konservativen Absorption im Bandengebiet, der dann von der GesamtabSORPTION einfach subtrahiert wird, um praktisch die Konsumptivabsorption zu erhalten.

Schon *Schramm* und *Dannenberg*² hatten versucht, die Gültigkeit ihres Verfahrens experimentell zu belegen, wobei die Absorption von nativem und in kleinere Bruchstücke gespaltenem Eiweiß miteinander verglichen werden mußte. Nachdem aber bekannt ist, daß gerade die Struktur eines Proteins dessen UV-Absorption oft recht weitgehend beeinflusst, können diese Versuche noch nicht als streng beweisend angesehen werden. Das gleiche gilt für die mehr orientierenden Messungen an Mastixlösungen¹ in Anbetracht des extrem ungünstigen Verhältnisses von konservativer zu konsumptiver Absorption.

Besprechungen³ von Untersuchungen, bei denen dieses Extrapolationsverfahren angewendet worden war, bringen die Befürchtung zum Aus-

druck, daß der Faktor k in der *Rayleigh*schen Beziehung innerhalb des Konsumptivabsorptionsgebietes wahrscheinlich nicht einmal mehr angenähert konstant sein könnte. Diese Einwände gegen eine quantitative Auswertung der Spektren scheinen zunächst durchaus berechtigt, zumal von *Mie* und *Rinde*⁴ an Goldsolen sogar richtige Tyndallbanden festgestellt wurden. Natürlich liegen die Verhältnisse bei Goldsolen wesentlich ungünstiger als bei Eiweißpartikeln, in denen der absorbierende Anteil nur wenige Prozent ausmacht.

Für die Zulässigkeit der Extrapolationsmethode spricht die durchaus befriedigende Übereinstimmung der Maximumsextinktionen bei einer Wellenzahl von 3600 mm^{-1} in den nach dem Extrapolationsverfahren korrigierten Proteinspektren und der auf Grund der chemischen Analysenwerte berechneten Kurve der Tyrosin- bzw. Tryptophanabsorption. Als Beispiel sei nur an das Seidenfibroin erinnert⁵. Um die Gültigkeit des genannten Extrapolationsverfahrens streng beweisen zu können, muß jedoch ein System mit folgenden Eigenschaften gefunden werden:

a) Die Substanz muß, ohne ihre Konsumptivabsorption meßbar zu ändern, einmal in streuender, einmal in vollkommen klarer Lösung vorliegen.

b) Das Verhältnis von konsumptiver zu konservativer Absorption soll einigermaßen den Bedingungen bei Eiweißlösungen entsprechen.

Es gelang uns nun, am γ -Globulin die gewünschten Messungen auszuführen:

Durch Verdünnen einer 16%igen γ -Globulinlösung, wie sie durch die *Behring*-Werke in den Handel gebracht wird, mit 0,9%iger Kochsalzlösung, wurde eine vollkommen klare Lösung erhalten. Diese wurde im lichtelektrischen Spektralphotometer der Firma *Carl Zeiss*, Oberkochen, hinsichtlich ihrer Absorption vermessen. Das in Abb. 1 dargestellte Spektrum zeigt die typische Überlagerung von Tyrosin- und Tryptophanabsorption mit dem Hauptmaximum bei einer Wellenzahl von 3625 mm^{-1} und dem Minimum bei 4000 mm^{-1} . Der über fast zwei Zehnerpotenzen

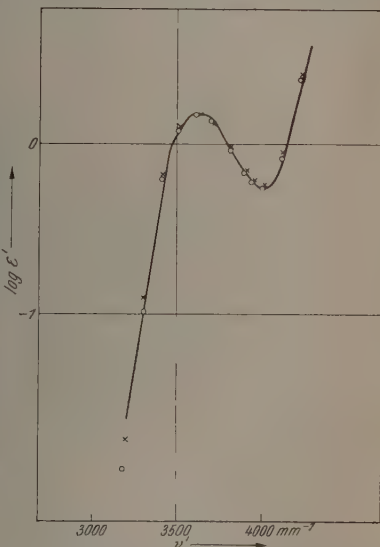


Abb. 1.

- γ -Globulin in 0,9%iger NaCl-Lösung.
- × korrigierte Werte der Kurve 1 (Abb. 2) (γ -Globulin in Wasser).
- korrigierte Werte der Kurve 2 (Abb. 2) (γ -Globulin in Wasser + etwas NaCl).

nach kleineren Extinktionswerten aufgenommenen Kurvenverlauf ergibt zweifelsfrei, daß hier keinesfalls mit einer ins Gewicht fallenden konservativen Lichtabsorption zu rechnen ist. Dies kommt auch in der weitgehenden Übereinstimmung der Maximumsextinktion dieser Kurve mit der einer entsprechenden Tyrosin-Tryptophanmodellösung zum Ausdruck.

Durch Verdünnen der 16%igen γ -Globulinlösung mit dest. Wasser wurde eine Lösung gleicher Konzentration hergestellt, die jedoch eine deutliche Trübung aufwies. Im Spektrum dieser Lösung (Abb. 2, Kurve 1)

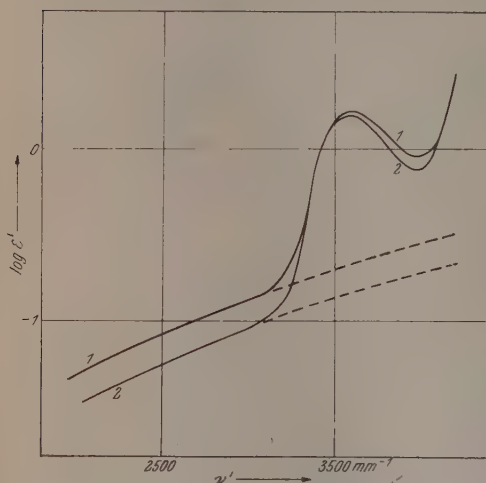


Abb. 2. Kurve 1: γ -Globulin in Wasser. Kurve 2: γ -Globulin in Wasser unter Zusatz von ganz wenig NaCl.

zeigt der flach verlaufende Kurventeil im langwelligen Gebiet und die Hebung von Maximum und Minimum das Vorhandensein einer scheinbaren, durch die Tyndallstreuung hervorgerufenen Absorption an.

Kurve 2 (Abb. 2) zeigt das Spektrum einer Lösung, bei der die Trübung durch Zusatz von ganz wenig Kochsalz verringert wurde und bei der demgemäß eine kleinere konservative Lichtabsorption auftrat.

In Abb. 3 sind die Kurven der Abb. 2 in doppelt-logarithmischem Maßstabe dargestellt. Die Extrapolation des linearen lang-

welligen Kurvenstückes von Kurve 1 und 2 in das Bandengebiet und Subtraktion der so gewonnenen Werte für die mutmaßliche Konservativabsorption von der Gesamtabsoption ergibt die Werte für die praktisch reine Konsumptivabsorption. Diese Werte wurden nun in Abb. 1 eingetragen (Kurve 1, Symbol $\times$; Kurve 2, Symbol $\circ$). Sie stimmen ausgezeichnet mit den direkt gemessenen Werten für die reine konsumptive Absorption des γ -Globulins überein, wie sie die Vermessung der vollkommen klaren Lösung lieferte. Die Messungen am γ -Globulin führen somit zu folgenden Schlüssen:

1. Die durch den Tyndalleffekt hervorgerufene konservative Lichtabsorption gehorcht, soweit dies mit den üblichen spektrographischen Meßmethoden festgestellt werden kann, sowohl innerhalb als auch außerhalb des Gebietes der Konsumptivabsorption der vereinfachten Rayleighschen Beziehung.

2. Im Spektralgebiet ohne meßbare Konsumptivabsorption äußert sich die Konservativabsorption in doppelt logarithmischem Maßstabe als Gerade, deren Steigung bei Eiweißlösungen durchschnittlich zwischen zwei und drei liegt. Da der größte Durchmesser des Einzelteilchens nur 235 Å beträgt⁶, was auf Grund des Zusammenhanges zwischen der Größe des Wellenlängenexponenten n und der Teilchengröße⁷ einen Wert von $n = 4$ erwarten ließe, erscheint der beobachtete Wert für n nur unter der Annahme einer Teilchenassoziation verständlich.

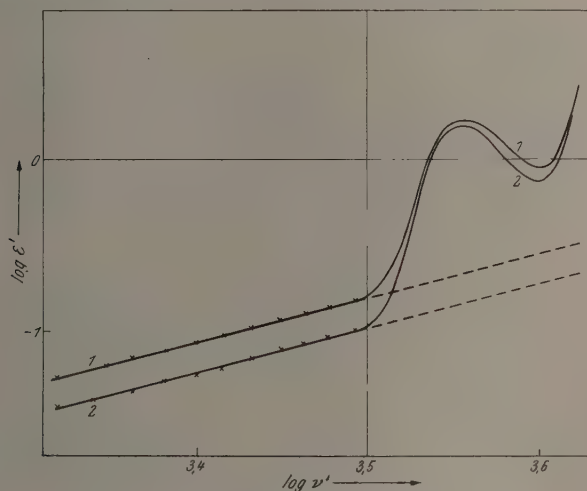


Abb. 3. Doppelt logarithmische Darstellung der Abb. 2.
Kurve 1: γ -Globulin in Wasser. Kurve 2: γ -Globulin in Wasser unter Zusatz von etwas NaCl.

3. Die lineare Extrapolation der Geraden in das Gebiet der Konsumptivabsorption und die Subtraktion der extrapolierten Werte für die Konservativabsorption von der Gesamtaborption führt innerhalb der üblichen Meßfehler zu richtigen Werten für die reine Konsumptivabsorption des Proteins. Damit erscheinen auch die früher gemachten Annahmen bezüglich der Additivität beider Absorptionen eindeutig bestätigt.

Zusammenfassung.

Verdünnen einer 16%igen γ -Globulinlösung mit 0,9%iger Kochsalzlösung ergibt eine vollkommen klare Lösung, deren spektrographische Vermessung im UV die Werte für die reine konsumptive Lichtabsorption liefert. Verdünnen der Stammlösung mit Wasser liefert eine Lösung mit einer deutlich merkbaren Trübung. Im Absorptionsspektrum dieser Lösung ist die konsumptive Absorption von einer konservativen Schein-

absorption überlagert. Durch Korrektur mit einem näher beschriebenen Extrapolationsverfahren werden richtige Werte für die reine Konsumptivabsorption der streuenden Lösung erhalten. Damit ist sowohl die Additivität von konsumptiver und konservativer Lichtabsorption als auch die Zulässigkeit des beschriebenen Extrapolationsverfahrens bewiesen.

Summary.

Dilution of a 16% solution of γ -globulin with a 0.9% solution of sodium chloride yields a perfectly clear solution, whose spectrographic measurement in ultraviolet light yields the values for the purely consumptive light absorption. Dilution of the parent solution with water produces a solution which is distinctly turbid. In the consumptive absorption of this solution, a conservative pseudoabsorption is superimposed on the consumptive absorption. Correct values for the pure consumptive absorption of the scattering solution are obtained by correcting by means of an extrapolation procedure, which is described in detail. In this way, the assumption of the additivity of consumptive and conservative light absorption and also the admissibility of the extrapolation procedure described here are proved.

Résumé.

Si l'on dilue une solution de globuline γ (à 16%) avec une solution de chlorure de sodium de concentration 0,9%, on obtient une solution parfaitement limpide dont l'absorption dans l'ultraviolet correspond à celle de l'absorption pure consumptive. Si l'on dilue la solution initiale avec de l'eau, on obtient une solution nettement trouble à la vue. Au spectre d'absorption de cette solution se superpose celle d'une pseudoabsorption conservative. En faisant une correction au moyen d'un procédé d'extrapolation précédemment décrit on obtient des nombres corrects pour l'absorption pure consumptive de la solution diffusante. Cela justifie l'additivité de l'absorption de lumière consumptive et conservative et l'emploi du procédé d'extrapolation.

Diskussion.

H. Hloch (Wien): Es wurde ausgeführt, daß im UV-Seidenfibroinspektrum eine Summenkurve von Tyrosin und Tryptophan auftritt. War der Vortragende sicher, daß in seinem analysierten Seidenfibroin nur Tyrosin vorhanden war?

H. Schauenstein: Herr Bayzer hat sich nur mit γ -Globulin beschäftigt. Außerdem enthält Seidenfibroin kein Tryptophan.

Literatur.

- ¹ E. Treiber und E. Schauenstein, Z. Naturforsch. **4b**, 252 (1949).
- ² G. Schramm und H. Dannenberg, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 53 (1944).
- ³ P. Doty und P. Geiduscheck, The Proteins. New York: Academic Press Inc. 1953. S. 444.
- ⁴ G. Mie, Ann. Physik (4) **25**, 377 (1908). H. Rinde, Kolloid-Z. **68**, 1 (1934).
- ⁵ E. Schauenstein, Melliand Textilber. **33**, 591 (1952).
- ⁶ J. Edsall, Arch. Protein Chem. **3**, 383 (1947).
- ⁷ E. Treiber, Kolloid-Z. **130**, 39 (1953).

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität und dem Chemischen Laboratorium des Institutes für gerichtliche Medizin der Universität Wien.

Über den Nachweis und die Bestimmung des Schädlingsbekämpfungsmittels E 605 in der gerichtlichen Chemie¹.

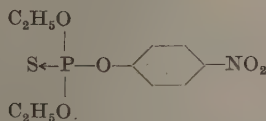
Von

J. Derkoscch und F. X. Mayer.

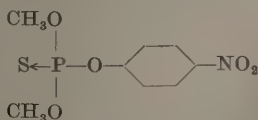
Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. Oktober 1954.)

Vor etwa zehn Jahren wurden erstmals von *Schrader* und Mitarbeitern² systematisch Ester der Phosphor- und Thiophosphorsäure dargestellt und dabei ihre teilweise hervorragende insectizide Wirksamkeit erkannt. Besonders der O,O-Dimethyl- bzw. der O,O-Diäthylthiophosphorsäure-O-p-nitrophenylester, unter der Bezeichnung E 605, Parathion u. a. im Handel, fanden und finden auf Grund ihrer großen Wirkungsbreite weitverbreitete Anwendung. Folgend die Formel der beiden genannten homologen Ester.



E 605 forte, Parathion, O,O-Diäthylthiophosphorsäure-O-p-nitrophenylester.



E 605 Staub, O,O-Dimethylthiophosphorsäure-O-p-nitrophenylester.

Teils Unachtsamkeit bei der an sich nicht sonderlich gefährlichen Handhabung des Präparates, teils beabsichtigte Selbsttötung, teils verbrecherische Anschläge hatten besonders nach der nicht sehr glücklichen Art der Berichterstattung über die ersten Fälle ein sprunghaftes

Ansteigen der Vergiftungsfälle zur Folge. Die Abb. 1 zeigt die Zahl der bisher am Wiener Gerichtsmedizinischen Institut untersuchten Vergiftungsfälle mit E 605. Allein in diesem Jahr wurden bis Mitte August bereits über 20 Fälle bearbeitet. Hier erscheint es auch nötig, auf die unterschiedlichen Eigenschaften zwischen Dimethyl- und Diäthylester hinzuweisen. Der Dimethylester stellt bei Zimmertemperatur eine kristallisierte Verbindung dar und wird, etwa 50fach durch Talkum verdünnt, als E 605-Staub angewandt. Infolge seiner gegenüber dem

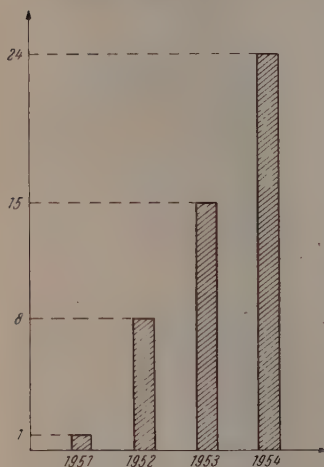


Abb. 1. Zahl der untersuchten Vergiftungsfälle mit E 605.

Diäthylester geringeren Toxizität kommt es offenbar nur selten zu Vergiftungen damit. Der Diäthylester hingegen stellt ein zähes, nach Knoblauch riechendes Öl dar und wird mit einem etwa 50%igen Zusatz eines Emulgators als E 605-forte in den Handel gebracht und meist als wässrige Emulsion angewandt. Toxisch ist der Diäthylester etwa mit dem Arsen-trioxyd oder dem Nikotin zu vergleichen, jedoch ist die Wirkungsweise eine völlig andere.

Für den toxikologisch arbeitenden Analytiker stellt den Idealfall des Nachweises die Isolierung der wirksamen Verbindung dar. Bei E 605 ist dieser Weg aber infolge der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindung und der meist geringen vorliegenden Mengen kaum zu beschreiten. In der Literatur findet man zum

Nachweis der beiden Ester drei verschiedene Wege beschrieben¹: bei biologischem Material wird überwiegend das p-Nitrophenol als charakteristisches Spaltprodukt der Ester nachgewiesen. Aus hier nicht näher zu erörternden Gründen kann dies aber zu Fehlbeurteilungen führen. Die zweite, häufig angewandte Methode, nämlich Reduktion des E 605, Diazotierung und Kupplung zu einem Farbstoff ist toxikologisch nicht anwendbar und die dritte Bestimmungsart schließlich, nämlich UV-spektralphotometrisch, ist ohne vorhergehende Trennungsoption nur auf den Reinstoff anwendbar. Obwohl die Dampfdrucke der beiden Ester nur gering sind, gelingt es doch, sie durch Wasserdampf in solchen Mengen überzutreiben, daß sie auf diese einfache Weise aus biologischem Material mit seiner Vielfalt und Menge an Störstoffen abzutrennen sind. Das Destillat wird ausgeäthert, der Äther abgedunstet und der Rückstand spektralanalytisch untersucht. Nachdem bereits 1940 F. X. Mayer³ auf einem prinzipiell gleichen Weg Nitrobenzol absorptionsspektrographisch nachgewiesen

hatte, versuchten wir vorerst ebenfalls den Weg über das UV-Spektrum. Später erwies sich die zusätzliche Aufnahme des Ätherextraktes im IR als nützlich und zum Teil nötig, um einen vorliegenden Fall möglichst exakt beurteilen zu können. Die Abb. 2 zeigt die Absorptionskurven des Diäthylesters, jene des Nitrobenzols und die des p-Nitroanisols als konstitutionell ähnliche Verbindung. Die Kurve des Dimethylesters deckt sich praktisch mit jener des Diäthylesters, die beiden Verbindungen können so nicht unterschieden werden. Die weitgehende Ähnlichkeit der Absorption des Nitrobenzols mit der des Esters ist bei der chemischen Ähnlichkeit der beiden Verbindungen ja zu erwarten. Erwähnenswert ist vielleicht, daß die bathochrome Verschiebung des Maximums bei p-Nitro-anisol größer ist, als beim Ester — verglichen mit jenem des Nitrobenzols. Die Verschiedenheit der Lösungsmittel ist hierbei von geringer Bedeutung. Die Größe des dekadischen Extinktionskoeffizienten bei E 605 ließ eine beachtliche Empfindlichkeit des Nachweises auf dem skizzierten Weg erwarten.

Was die quantitative Seite der Wasserdampfdestillation betrifft, so hatten ihr Mängel an, wie gleich näher zu behandeln sein wird. Aber

auch eine Extraktion des Esters aus biologischem Material weist solche auf, die aber hier nicht näher behandelt werden können.

Die folgenden Testversuche haben wir UV-spektrophotometrisch verfolgt. Bei einer angewandten Menge von zirka 100 mg reinem Diäthylester gelingt es bei tragbarer Destillationsdauer (entsprechend 1000 ml Destillat), 70 bis 80% überzutreiben. Der Rest besteht zum Teil auch aus p-Nitrophenol, das nicht übergeht. Setzt man nun reinem E 605 Organmaterial, also z. B. Mageninhalt oder Blut zu und destilliert unter Zusatz von Weinsäure und Tannin — erstere gewährt Einhaltung einer schwach sauren Reaktion, letzteres wirkt besonders bei Blut als Antischaummittel — so sind im Destillat nur mehr geringere Mengen nachzuweisen. Bei 50 mg angewandter Verbindung wurden so etwa 10 mg im Destillat gefunden. Der Verlust entsteht zum Teil aus den bereits angedeuteten Gründen, teilweise aber sicher auch durch Reaktion mit, bzw. Adsorption an Organmaterial. Auch bei 0,5 mg gelingt es noch,

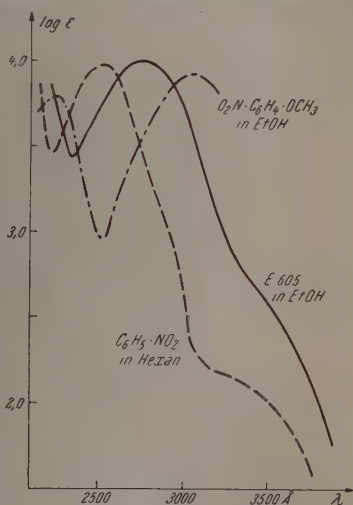


Abb. 2. Absorptionsspektren von E 605 und verwandten Verbindungen.

etwa ein Zehntel dieser Menge im Destillat nachzuweisen. Dies scheint aber die unterste Grenze zu sein und in der Praxis etwas problematische Werte zu liefern. Die folgende Abb. 3 gibt den geschilderten Sachverhalt nochmals graphisch wieder. Jedoch hängen diese quantitativen Verhältnisse stark vom jeweiligen Organmaterial ab und sind z. B. nicht bei jedem Blut gleich.

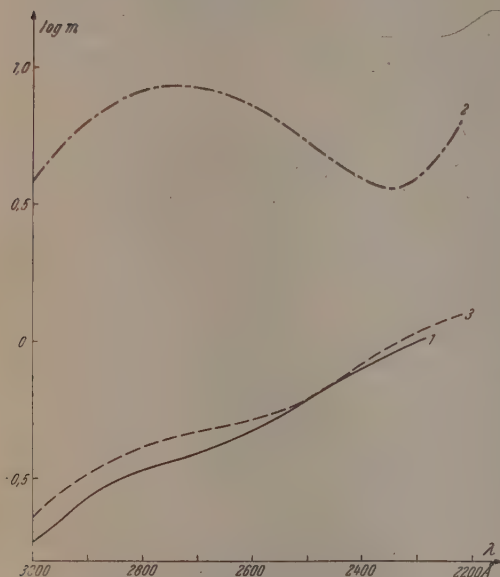


Abb. 3. Wasserdampfdestillation von E 605. 1 Mageninhalt ohne E 605 destilliert; 2 Mageninhalt mit 50 mg E 605/50 g Mageninhalt; 3 Mageninhalt mit 1 mg% E 605.

Die so gefundene Menge an E 605 stellt demnach einen unteren Grenzwert dar.

Wir hatten Fälle, bei denen sicher eine geringe Menge des Esters zum Tode geführt hat, wir aber im Spektrum deutlich das Maximum bei 273 m μ erfassen konnten, und umgekehrt wieder Fälle, bei denen selbst nach massiver Zuführung des Giftes dieses nicht deutlicher nachweisbar war. Die quantitative Erfassung des Giftes stellt also ein recht schwieriges Vorhaben dar.

Ein Punkt bei der Analyse derartiger Fälle, der bisher in der Literatur keine Beachtung fand, ist

die Anwesenheit des Emulgators im E 605-forte. Wie wir jedoch durch Aufnahme des UV-Spektrums von E 605-forte vor und nach der Wasserdampfdestillation zeigen konnten¹, bleibt dabei der Emulgator im Destillationsrückstand.

Ganz kurz möge an dieser Stelle vielleicht auf die Möglichkeit einer exakteren Bestimmung des p-Nitrophenols hingewiesen werden. Wie bereits erwähnt, bedienen sich eine Reihe von Autoren des Nitrophenols als des Spaltproduktes von E 605 zu dessen Nachweis. Meist wird dabei die Gelbfärbung der Probe bei alkalischer Reaktion als Kriterium herangezogen. Nach unserer Erfahrung können hierbei Fehlbeurteilungen erfolgen, so daß hier die Aufnahme des Absorptionsspektrums in neutraler oder gepufferter Lösung, weil spezifischer, vorzuziehen wäre; diese Möglichkeit besteht vielleicht im Anschluß an eine papierchromato-

graphische Abtrennung des p-Nitrophenols. Eine direkte Abtrennung des Esters auf diesem Weg erscheint auf Grund seiner ungünstigen chemischen und physikalischen Eigenschaften wenig aussichtsreich und gelang uns jedenfalls bislang nicht. Auf dem angedeuteten Weg wird es wahrscheinlich gelingen, geringe Mengen E 605 vollständiger zu erfassen.

Die nächsten beiden Abbildungen (4a und b) zeigen das Ergebnis einer Spektralanalyse an einem konkreten Fall. Die rechte Bildhälfte (b) zeigt die Absorption eines Speiserestes, in den in verbrecherischer

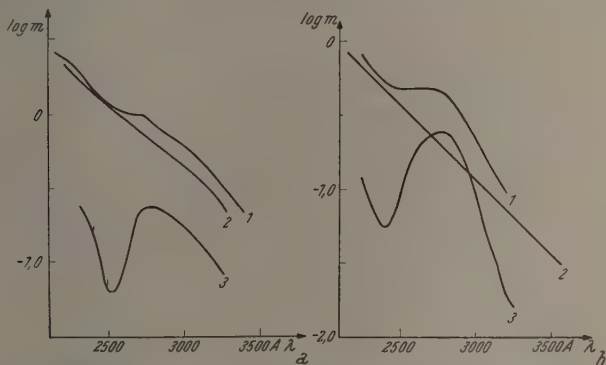


Abb. 4. a: 1 Ätherextrakt des Wasserdampfdestillates eines Mageninhaltes; 2 Absorption der Störstoffe; 3 Durch Abzug der Störstoffe erhaltene Kurve der wirksamen Substanz. b: 1 Ätherextrakt des Wasserdampfdestillates eines Speiserestes; 2 Absorption der Störstoffe; 3 Durch Abzug der Störstoffe erhaltene Kurve der wirksamen Substanz.

Absicht E 605 gemengt worden war, nach der beschriebenen Aufarbeitung. Die Gerade 2 stellt dabei den angenommenen Verlauf der Störstoffe dar⁴ und nachdem in bekannter Weise diese von der Kurve 1 abgezogen worden waren, errechnete sich aus der resultierenden Kurve 3 ein Gehalt von etwa 8 mg% E 605. Das linke Bild zeigt das Spektrum bei Vorliegen etwa der geringsten noch nachweisbaren Giftmenge. Im vorliegenden Falle handelt es sich um den Mageninhalt des Toten; es wurden darin 0,3 mg% E 605 gefunden. Aus den gezeigten Abbildungen ergibt sich aber auch, daß bei Vorliegen geringer Mengen an E 605 meist auch leicht eine Störgerade angenommen werden kann. Handelt es sich um größere Konzentrationen, etwa über 50 mg%, so wird man keine oder nur mehr sehr unsicher eine Gerade der Störstoffe legen können. Wie aber leicht einzusehen ist, wird durch eine Vernachlässigung der Störstoffe bei solchen Fällen das Resultat nur wenig verändert. Der tatsächliche Wert wird trotzdem noch immer das 5- bis 10fache des gefundenen Wertes ausmachen.

Im Verlaufe des soeben angedeuteten Falles war aber auch zu klären, ob der Dimethyl- oder der Diäthylester angewandt worden war. Wie bereits erwähnt, gelingt diese Unterscheidung nicht auf Grund des UV-Spektrums, wohl aber in eleganter Weise durch IR-Spektralanalyse. So konnte im vorerwähnten Falle in Speiseresten eindeutig der Diäthylester nachgewiesen werden. Die Abb. 5 gibt die IR-Spektren der beiden homologen Ester und einiger chemisch ähnlicher Verbindungen wieder. Besonders geeignet zur analytischen Unterscheidung zwischen den beiden Estern erweist sich das Gebiet oberhalb 10μ , obwohl prinzipielle Unterschiede auch im Gebiet der H-Valenzschwingungen zu beobachten sind. Der Diäthylester zeigt gegenüber dem Dimethylester zwei zusätzliche Banden, auf der Abbildung mit 1 bezeichnet, der Dimethylester eine solche, mit 2 bezeichnete, gegenüber dem Diäthylester. Die unterste Kurve stellt das IR-Spektrum eines Mageninhaltes nach der bereits wiederholt angedeuteten Aufarbeitung dar und läßt an Hand der beiden Banden Nr. 1 eindeutig erkennen, daß es sich um eine Vergiftung mit dem Diäthylester handelt. Prinzipiell gleiche Spektren erhielten wir auch bei Speiseresten und Blut. Durch den letzteren Befund erscheint auch der Beweis erbracht, daß zumindest ein wesentlicher Anteil des Giftes unverseift resorbiert wird und im Organismus nur einem langsamen Abbau unterliegt. Ganz kurz möge noch auf die anderen am Bilde ersichtlichen Spektren eingegangen werden. Die mit 3 bezeichnete Bande kann jeweils der γ -Schwingung der H-Atome des p-substituierten Benzolkernes zugeschrieben werden. Auffallend ist dabei der Lageunterschied von $0,19\mu$ bei den beiden homologen Estern. Es kann dies kaum auf den verschiedenen Aggregatzustand der beiden Ester zurückzuführen sein, da nach *Richards* und *Thompson*⁵ diese γ -Frequenz nur wenig vom Aggregatzustand abzuhängen scheint. Die mit 4 bezeichneten Banden können der NO_2 -Gruppe zugeschrieben werden, jene mit 5 bezeichnete der $\text{P}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppierung und schließlich die mit 2 bezeichnete der $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_3$ -Gruppe.

Die Nachweisempfindlichkeit im IR-Gebiet wird im allgemeinen geringer sein als im UV-Gebiet. Unserer Erfahrung nach gelingt der Nachweis im UV immer, wenn jener im IR positiv ausfällt, manchmal aber auch nur im UV. Es ist jedoch durchaus denkbar, daß Fälle auftreten, wo sich die Empfindlichkeitsgrenzen umkehren; dies wird überwiegend von der Art und Menge der schwer oder nicht entfernbaren Störstoffe abhängen. Da der erwähnte Umstand von vornherein nicht zu übersehen ist, wird man daher gut tun, die Spektren in beiden Bereichen aufzunehmen, um dadurch eine erhöhte Sicherheit bei der Beurteilung eines Falles zu haben.

Das gebrachte Beispiel möge zeigen, daß besonders in der gerichtschemischen Analytik die kombinierte Anwendung von UV- und IR-

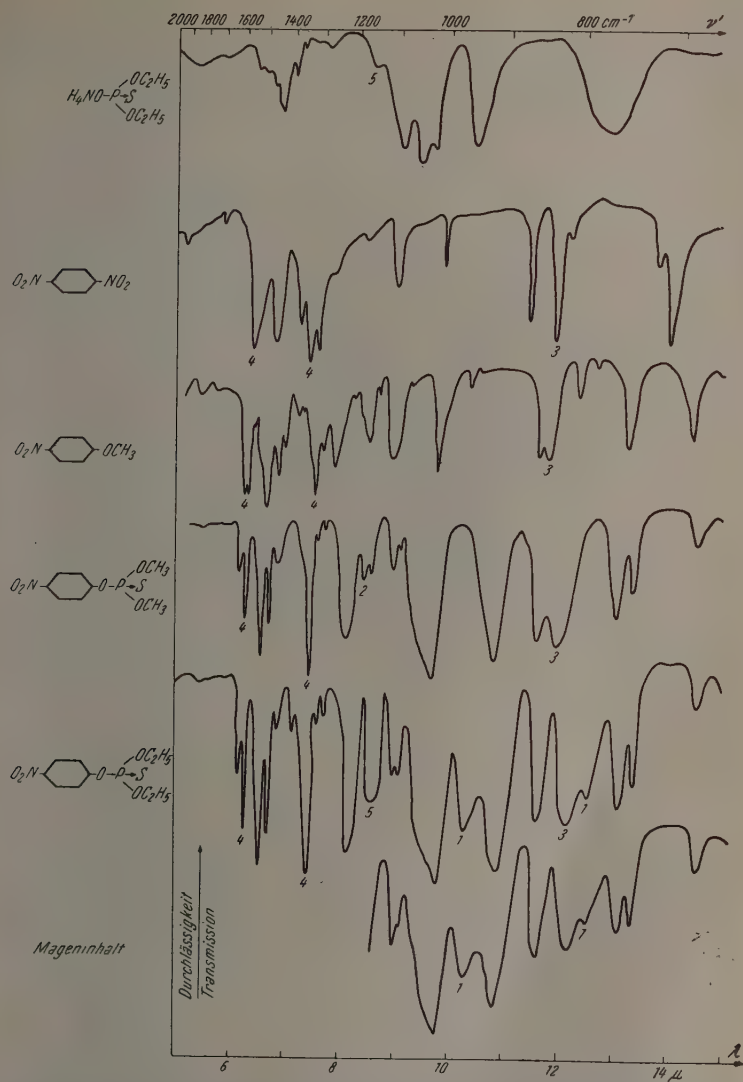


Abb. 5. IR-Spektren von E 605 und verwandten Verbindungen; das Ammoniumsalz der Diäthylthiophosphorsäure ist in Paraffinölsuspension aufgenommen, das p-Dinitrobenzol und das p-Nitroanisol wurde aufgeschmolzen, die restlichen drei Spektren sind aus aufgedunsteten Tetrachlorkohlenstofflösungen gewonnen.

Spektrographie bei sonst chemisch schwer faßbaren Stoffen zum Erfolg führt. Man wird dieses Analysenverfahren sicher auch zum Nachweis anderer schwer nachweisbarer oder unterscheidbarer Stoffe heranziehen können und dabei besonders eine substanzzerstörende chemische Isolierung weitgehend vermeiden können.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß sich Insektizide auf der Basis der Ester der Thiophosphorsäure (E 605) aus biologischem Material mittels Wasserdampfdestillation auf verhältnismäßig einfache Weise abscheiden lassen. Im Destillat erfolgt die Bestimmung nach Ausäthern und Lösen des Rückstandes in Äthanol durch Messen der Lichtabsorption im UV. Hierbei zeigt sich, daß die rechnerische Eliminierung der Störstoffe bei geringeren Konzentrationen der Ester leichter ist als bei hohen.

Durch Messung der Lichtabsorption im IR läßt sich, genügende Konzentration vorausgesetzt, entscheiden, welcher Ester vorliegt.

Summary.

It was shown that insecticides based on the ester of thiophosphoric acid (E 605) can be separated in relatively simple fashion from biological material by means of steam distillation. The distillate is shaken out with ether and the residue dissolved in ethanol and the determination is accomplished by measuring the absorption in ultraviolet light. It was found that the computational elimination of the interfering materials is easier at lower concentrations of the ester than when higher concentrations are present. By measuring the light absorption in infrared, it is possible to decide which ester is present, provided the concentration is high enough.

Résumé.

On montre que les insecticides se séparent d'une manière relativement simple de l'élément biologique par un entraînement à la vapeur d'eau sur la base de l'ester de l'acide thiophosphorique (E 605). Le dosage s'effectue sur le distillat d'après l'épuisement à l'éther et la solubilité du résidu dans l'éthanol et la mesure de l'absorption lumineuse dans l'ultraviolet. On en déduit que l'élimination calculée de la substance gênante est plus facile pour les faibles concentrations de l'ester que pour les grandes. En mesurant l'absorption de la lumière dans l'infrarouge, on peut savoir de quel ester il s'agit pour des concentrations supposées suffisantes.

Diskussion.

H. Pestemer (Leverkusen): Bei Benzolen, die in p-Stellung einmal mit negativierenden, einmal mit positivierenden Gruppen substituiert sind, wie im p-Nitroanisol bzw. im p-Nitrophenol, ist der Lösungsmiteileinfluß sehr stark. Alkohol- und Hexanlösungen dürfen also nicht verglichen werden.

H. Derkosch: E 605 und p-Nitroanisol sind im gleichen Lösungsmittel aufgenommen. Nitrobenzol war in Hexan aufgenommen, die Kurve ist aber gegenüber der in Alkohol bestimmten nicht stark verschieden.

H. *Schauenstein* (Graz): Hier ist die Kombination von Nachweisverfahren sehr wichtig. Eine ganz schwache Inflexion reicht als Kriterium für die Anwesenheit eines spezifischen Körpers nicht aus. Man muß hier mit verschiedenen Methoden arbeiten, wie biologischen Untersuchungen oder solchen im UV und IR. Wenn der Untergrund so dicht an die Eigenabsorption heranreicht, wie hier bei der Störgeraden, so wird der Fehler, der allein durch die Subtraktion entsteht, sehr groß. Bei dieser dichten Störabsorption ist der Fehler mit etwa 20% anzunehmen. Die Unsicherheit in der Führung der Störgeraden beträgt noch mehr. Mit reiner UV-Methode muß man also mit Fehlern bis $\pm 40\%$ rechnen.

H. *Derkosch*: Der gefundene Wert ist auch nur ein unterer Grenzwert, um sagen zu können, ob die fragliche Substanz vorhanden ist oder nicht. Im geschilderten Fall war es so, daß aus dem Mageninhalt die gezeigte Kurve ermittelt und aus Speiseresten auch im IR das gezeigte Spektrum erhalten wurde.

H. *Schauenstein*: Wo im Mageninhalt überall Phenole vorkommen, läßt sich nicht absehen, daher ist eine Kombinationsmethode wichtig. Eine UV-Inflexion von Wasserdampfdestillaten biologischer Substanzen halte ich nicht für ausreichend.

H. *Mayer*: Wir haben eine Kontrolle dahingehend, daß wir chemisch auf Phosphor prüfen. Es hat sich gezeigt, daß aus der P-Bestimmung des Destillates einerseits und aus der koordinierten Absorptionskurve andererseits — in der üblichen Genauigkeit, die man bei diesen Fällen annehmen kann — eine Relation gegeben ist.

H. *Schauenstein*: Wie groß ist die Genauigkeit?

H. *Mayer*: In diesen Fällen 20 bis 25%. Die P-Bestimmung allein ist kein Kriterium, denn in diesem Zusammenhang wurde nachgewiesen, daß aus biologischem Material P-Verbindungen, sei es aus Lipoiden oder ähnlichen Veresterungen, auch in Spuren flüchtig sein können, besonders wenn das Material durch Fäulnis stark verändert ist. Die P-Bestimmung hat bei großen Mengen keine Schwierigkeiten, bei kleinen Mengen erlaubt sie auch keine eindeutige Aussage. Aber die Kombination der P-Bestimmung mit der absorptionsspektralanalytischen Bestimmung gibt uns die Möglichkeit zum Schluß, daß diese Substanz in dieser Menge vorhanden ist.

H. *Spingler* (Mannheim): Warum kann man die Methode der Reduktion, Diazotierung und Kupplung (z. B. mit Naphthyläthylendiamin) nicht benutzen, wenigstens als zusätzliches Hilfsmittel?

H. *Mayer*: Die Methode ist für sich allein zu unspezifisch, man kann immer Rotfärbung bekommen, besonders bei durch Fäulnis verändertem Material.

H. *Spingler*: Nach unseren Erfahrungen bei zahlreichen Bestimmungen, besonders von Sulfonamiden in Blut und Harn, ist die Methode sehr spezifisch (und in ihrer Empfindlichkeit der UV-Methode gleichwertig). Die Leerproben sind praktisch farblos.

H. *Mayer*: Nach unseren Erfahrungen lassen sich ähnliche Reaktionen auch mit frischem Blut erzielen. Ähnliche Farbreaktionen erhält man mit vielen Harnen und vielen Zelluloseextrakten, z. B. gekochtem Gemüse. Bei der Ausarbeitung derartiger Reaktionen muß man unterscheiden, ob man die nachzuweisende Substanz dem Organteil oder biologischem Material zusetzt und dann zu bestimmen versucht oder ob man dem lebenden Individuum die Substanz per os gibt, wartet, bis eine Wirkung eintritt, und jetzt versucht, aus dem vorliegenden Organmaterial die wirksame Substanz zu isolieren. Hier treten dann die verschiedensten Schwierigkeiten auf.

Literatur.

¹ Vgl. besonders *J. Derkosch, H. Jansch, R. Leutner* und *F. X. Mayer*, Mh. Chem. **85**, 684 (1954).

² *G. Schrader*, Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphorverbindungen. (Monographien Nr. 62.) Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie. 1952.

³ *F. X. Mayer*, Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **32**, 398 (1940).

⁴ *F. X. Mayer* und *A. Luszcak*, Absorptionsspektralanalyse. Berlin: W. de Gruyter. 1951.

⁵ *R. E. Richards* und *H. W. Thompson*, Proc. Roy. Soc. London Ser. A **195**, 1 (1948).

Universität Helsinki, Finnland.

Das Dipolmoment des Pyrrolmoleküls in der Wasserstoffbrücke.

Von

P. Tuomikoski.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. Oktober 1954.)

Diese Mitteilung soll einen experimentellen Beitrag zum Verständnis der Wasserstoffbrücken bieten. Obschon die allgemeinen Voraussetzungen für die Entstehung der Wasserstoffbrücken gut bekannt sind, hat man deren Mechanismus in einstimmig annehmbarer Weise nicht erklären können. Die bekanntesten Erscheinungen, die bei der Entstehung der Wasserstoffbrücke auftreten und an Hand derer ihre Stärke erfaßt werden kann, sind die Wärmeentwicklung und die Frequenzabnahme der Valenzschwingung des an der Bindung beteiligten Wasserstoffatoms. Ferner zeigt die Erfahrung, daß die Wasserstoffbrücke, die oft mit $X-H \cdots Y$ angedeutet wird, umso stärker ist, je stärker elektronegativer das X-Atom und je stärker elektropositiver das Y-Atom ist, mit anderen Worten, wenn das H-Atom „sauer“ und das Y-Atom „basisch“ ist.

Die oben wiedergegebene Bezeichnungsweise zeigt zugleich die allgemeine Auffassung über die Struktur der Wasserstoffbrücke, nämlich daß die drei Atome in ihrer günstigsten gegenseitigen Lage auf einer Geraden liegen. Mittels Röntgeninterferenzen¹ an Kristallen hat man diese Struktur nachgewiesen, allerdings mit geringer Genauigkeit der Lage des Wasserstoffatoms. Die Methode der Röntgeninterferenzen liefert die Verteilung der Elektronen*; durch Neutronenstreuung³ ist man dagegen imstande, die Lage des Protons in der Wasserstoffbrücke zu bestimmen, und in der Tat hat *Levy*⁴ eine Korrelation zwischen der OH-Distanz und der Länge der Wasserstoffbrücke $O-H \cdots O$ gefunden. Die Verlängerung der Bindung $X-H$ kommt bekanntlich in der erwähnten Frequenzverschiebung zum Ausdruck. Am exaktesten scheinen die

* Die Elektronenstreuung hat man auch für die Untersuchung von Kristallen, die Wasserstoffbrücken enthalten, benutzt².

Atomabstände mittels der magnetischen Kernresonanzspektren der Protonen⁵ an Kristallen bestimmbar zu sein.

Im folgenden soll mittels der bisher wenig angewandten Dipolmomentmessungen⁶ nachgewiesen werden, daß die Verlängerung der X—H-Bindung eventuell eine unmittelbare Folge der Polarität und der Polarisierbarkeit der X—H-Bindung ist.

Das Pyrrolmolekül besitzt C_{2v} -Symmetrie⁷, weshalb es gut zu einer derartigen Untersuchung geeignet ist. Mit Aceton, Pyridin bzw. Diäthylamin als zweite Komponente nimmt die Stärke der Wasserstoffbrücke in der erwähnten Reihenfolge zu, wie die N—H-Valenzfrequenz anzeigt⁸. Zur Bestimmung des Dipolmoments des Pyrrolmoleküls in unendlich verd. Lösungen wird die *Onsager*sche Formel⁹

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon} = \sum \vartheta_i \frac{3(n_i^2 - 1)}{2\epsilon + n_i^2} + 4\pi \sum \frac{(2\epsilon + 1)(n_i^2 + 2)^2}{(2\epsilon + n_i^2)^2} N_i \frac{\mu_i^2}{9kT}$$

benutzt. Wesentlich ist in der Theorie von *Onsager*, daß das Dipolmolekül sein eigenes Reaktionsfeld hat. Beim Berechnen der Stärke dieses Feldes berücksichtigt man die Umgebung als homogene Substanz mit der Dielektrizitätskonstante ϵ , die man in konventioneller Weise mißt. Da jedoch diese Theorie nicht völlig exakt ist, habe ich die besten Werte für die Dipolmomente des Pyrrols aus stark verd. Lösungen erhalten, indem ich für die Dipolmomente der Lösungsmittelmoleküle diejenigen Werte benutzte, welche die gleiche Theorie für die reinen Lösungsmittel liefert. μ für Pyrrol wurde auf die Konzentration 0 extrapoliert.

Die derart erhaltenen Dipolmomente in den Wasserstoffbrücken, die Literaturwerte aus Dampf und aus Benzollösungen¹⁰ sowie die eigenen in gleicher Weise behandelten Messungsergebnisse reiner Pyrrolflüssigkeit und einiger anderer Lösungsmittel, die mit Pyrrol keine Wasserstoffbrücken bilden, sind in Abb. 1 zusammengestellt. Man sieht, daß bei Wasserstoffbrücken zwischen der NH-Valenzfrequenz^{7,11} und dem in beschriebener Weise berechneten Dipolmoment eine regelmäßige Beziehung besteht.

Das Pyrrol selbst, das, nach dem Spektrum zu schließen, eine schwache Wasserstoffbrücke bilden sollte, läßt sich jedoch nicht in die gefundene Gesetzmäßigkeit einreihen; vielmehr liefert es ein kleineres Dipolmoment als das aus dem Dampf berechnete, gleichwie auch einige andere hier untersuchte, hauptsächlich dipolfreie Lösungsmittel. Reines Pyrrol befolgt die gleiche Gesetzmäßigkeit wie die dipolfreien Lösungsmittel, bei denen das nach *Onsager* berechnete Dipolmoment um so kleiner, je größer die Dielektrizitätskonstante ist. Weiter unten wird gezeigt, daß Pyrrol jedoch wahrscheinlich eine schwache Neigung zur Bildung von Wasserstoffbrücken hat, in denen die Wechselwirkung zwischen den Pyrrolmolekülen von gleichem Typ wie diejenige zwischen Pyrrol und Benzolmolekülen ist.

Man könnte nun denken, daß den Gaswert des Dipolmoments unterschreitende Werte in Lösungen und in der reinen Flüssigkeit durch die von der sphärischen abweichende Molekülgestalt ihre Erklärung finden könnten. Wir haben keine Berechnungen auf Grund des Ellipsoidmodells ausgeführt wegen der komplizierten Formeln und der deshalb notwendigen zusätzlichen Approximationen sowie deswegen, weil die für Moleküle von sphärischer Gestalt zuständige *Onsagersche* Formel für nicht-assoziierende

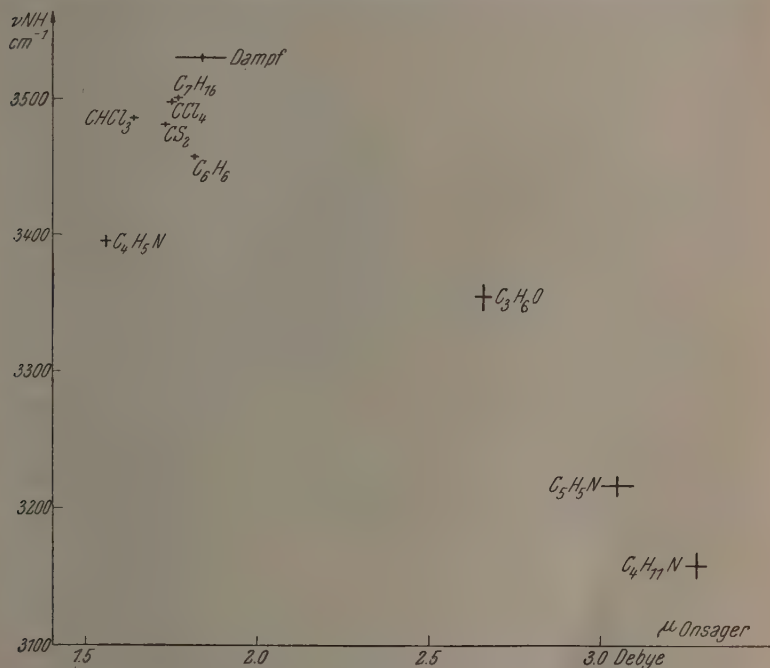


Abb. 1.

Flüssigkeiten Dipolmomente liefert, die den an Gasen gemessenen Werten näher liegen als die nach dem Ellipsoidmodell berechneten¹². Die Erklärung hierfür dürfte darin zu finden sein, daß der von der Molekülbewegung beanspruchte Raum erheblich von dem aus der Molekülstruktur und den Wirkungsradien der Atome errechneten Ellipsoid abweicht, welchen Umstand die statische Approximation von *Onsager* nicht berücksichtigt.

Eine Möglichkeit zur Erklärung der gleichzeitigen Abnahme des Dipolmoments und der Frequenz bietet bei der Pyrrolflüssigkeit die Assoziation der Pyrrolmoleküle und in Lösungen die der Pyrrol- und Lösungsmittelmoleküle. Obschon das zu behandelnde Material ziemlich

gering ist, sei es gestattet, auf der Grundlage der Assoziationshypothese ein schematisches Bild für die Zerlegung der totalen Dipolmomentänderungen und Frequenzverschiebungen des Pyrrols in die Anteile, die von den verschiedenartigen zwischenmolekularen Wechselwirkungen herrühren, zu geben (Abb. 2).

Dabei bemerken wir erstens, daß die Dispersions- und Induktionskräfte, beurteilt nach den für Lösungen in dipollosen Lösungsmitteln gefundenen Gesetzmäßigkeiten (vgl. Abb. 1), sowohl die Frequenz als das Dipolmoment verhältnismäßig stark beeinflussen. Zweitens wird die Frequenz durch Dipolwechselwirkung in Chloroformlösungen nur schwach

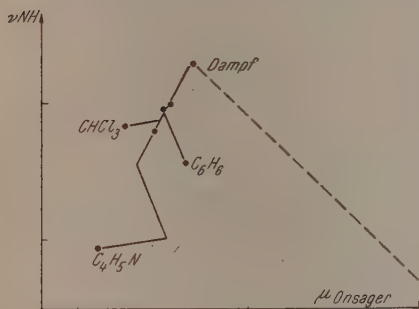


Abb. 2.

erniedrigt, das Dipolmoment dagegen stark, offenbar infolge der bevorzugten Antiparallelstellung der Dipolmomente der assoziierten Moleküle, gleichwie im vorherigen Falle infolge der Antiparallelstellung des Dipolmoments des Pyrrolmoleküls und des auf das damit assoziierte dipollose Molekül induzierten Moments.

Die Bildung von Wasserstoffbrücken mittels NH-Gruppen wirkt auf die Frequenz stark erniedrigend, auf das Dipolmoment stark

erhöhend. Die Anteile der *van der Waalsschen* Kräfte bei den Wasserstoffbrücken zu zergliedern, ist kaum möglich, da man hier mit einer um so vollständigeren Parallelstellung der Dipolmomente der Assoziationskomponente zu rechnen hat, je stärker die Wasserstoffbrücke ist. Jedoch dürfte die gefundene einfache Beziehung zwischen dem Dipolmoment und der NH-Valenzfrequenz dahin deuten, daß der Zuwachs des Dipolmoments zum großen Teil eine Folge der Polarität der NH-Bindung ist.

Das Verhalten der Lösungen in Benzol weist eine Tendenz zur Wasserstoffbrückenbildung zwischen den Pyrrol- und Benzolmolekülen auf. Ungefähr von der gleichen Größenordnung scheint die Stärke der Wasserstoffbrücken in der reinen Pyrrolflüssigkeit zu sein. Die für das Pyrrol gefundenen Differenzen des Dipolmoments und der Valenzschwingung in Gasform und in der Flüssigkeit sind beim Pyrrol überwiegend auf die Tätigkeit der *van der Waalsschen* Kräfte im flüssigen Zustande zurückzuführen.

Der gefundene Zusammenhang zwischen Frequenz und Dipolmoment erweist, daß die Polarität der Bindung X—H eine verhältnismäßig reguläre Erscheinung bei Wasserstoffbrücken ist. Die vormalig benutzte Benennung Protonbindung⁹ hat demnach erhebliche Berechtigung. Die

Zunahme des Dipolmoments in Wasser hat *Onsager* selbst, bei reinem Phenol *Lüttke* und *Mecke*⁶ sowie *Mecke*, *Reuter* und *Schupp*⁶ und beim Methanol *Joerges* und *Nikuradse*⁶ nachgewiesen. Es sei bemerkt, daß die hier miteinander verglichenen Größen dynamische Mittelwerte darstellen und demgemäß von der Temperatur abhängig sind*.

Zusammenfassung.

Die Dielektrizitätskonstanten und Dichten von verd. Lösungen des Pyrrols in Aceton, Pyridin, Diäthylamin, Heptan, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Chloroform sowie die des reinen Pyrrols wurden bei 25° C gemessen und die Dipolmomente des Pyrrols in unendlich verd. Lösungen nach der *Onsagerschen* Formel berechnet. Die Gegenüberstellung dieser Dipolmomente und der aus verd. Lösungen früher erhaltenen NH-Valenzfrequenzen zeigt zweierlei regelmäßige Beziehungen zwischen diesen Größen: 1. beim Vorhandensein von Wasserstoffbrücken ist das Dipolmoment um so größer je größer die Frequenzerniedrigung und je stärker also die Wasserstoffbrücke ist; 2. bei Abwesenheit von Wasserstoffbrücken werden das Dipolmoment und die Frequenz um so kleiner, je größer die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels wird. Das Verhalten der reinen Pyrrolflüssigkeit, in der die Moleküle scheinbar ein kleineres Dipolmoment als im Pyrroldampf aufweisen, spricht für die Assoziation der Pyrrolmoleküle hauptsächlich durch Einfluß der *van der Waalsschen* Kräfte, worauf auch die Frequenzerniedrigung beim Übergang von dem Dampf- zum flüssigen Zustand überwiegend zu beruhen scheint. Die Pyrrol- und Benzolmoleküle zeigen eine schwache Tendenz zur Bildung von Wasserstoffbrücken untereinander.

Summary.

The dielectric constant and density of dilute solutions of pyrrole in acetone, pyridine, diethylamine, heptane, carbon tetrachloride, carbon disulphide and chloroform as well as of pure pyrrole itself have been measured at 25° C. For infinitely dilute solutions the following relations have been found to exist between the dipole moment, calculated according to *Onsager's* formula, and the NH-stretching frequency measured earlier: 1. In the case when hydrogen bonds are formed the dipole moment is greater the lower the frequency and thus also the stronger the hydrogen bond is. 2. In the absence of hydrogen bonds both the dipole moment and the frequency are smaller the larger the dielectric constant of the solvent. The behavior of pure pyrrole liquid, in which the molecules seem to have a smaller dipole moment than in the vapor state, points to an association of the pyrrole molecules chiefly on account of *Van der Waals' forces*. It also seems that

* Die Dipolmomentmessungen des Verfassers sind bei der Temperatur 25° C ausgeführt und die Spektren bei Zimmertemperatur untersucht worden. Eine ausführliche Beschreibung der Experimente erscheint a. a. O.

it is these forces that on the main cause the decrease in frequency with change of state from vapor to liquid. There exists a weak tendency for the formation of hydrogen bonds between pyrrole and benzene molecules.

Résumé.

La constante diélectrique et la densité des solutions diluées du pyrrole dans l'acétone, le pyridine, la diéthylamine, l'heptane, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone et le chloroforme aussi bien que du pyrrole pur même ont été mesurés à 25° C. Pour les solutions infiniment diluées, les relations suivantes ont été découvertes entre le moment dipolaire, calculé selon la formule d'*Onsager*, et la NH-fréquence de valence mesurée auparavant: 1. Dans le cas où les liaisons hydrogènes se forment, le moment dipolaire est plus grand quand la fréquence est plus basse et donc la liaison hydrogène est plus forte. 2. Quand les liaisons hydrogènes manquent, la constante diélectrique du solvant étant plus grande, le moment dipolaire est plus petit et la fréquence est plus basse. La conduite du pyrrole liquide pur, où les molécules semblent avoir un moment dipolaire plus petit que dans la vapeur, indique une association des molécules du pyrrole principalement en raison des forces *Van der Waals*. Il paraît aussi que ce sont ces forces qui causent surtout un abaissement de la fréquence quand il y a un changement de la vapeur en liquide. Il existe une tendance faible pour les formations des liaisons hydrogènes entre les molécules du pyrrole et du benzène.

Diskussion.

H. Luther (Braunschweig): Zeigen sich die Assoziationen in den mit Dipolmoment behafteten Molekülen in Form von breiten oder schmalen Absorptionsbanden?

H. Tuomikoski: Die Banden sind breit.

H. Luther: Sie können aber trotzdem das Maximum festlegen?

H. Tuomikoski: Ja, aber manchmal ist es sehr schwer.

H. Luther: Aus den Arbeiten von *Schäfer* und *Wolf* (Z. Elektrochem.) geht hervor, daß es keine ausgesprochenen Wasserstoffbrücken mehr sind, sondern allgemeine Assoziate, die gruppenweise zusammengehen, nicht mehr Faden- oder Kettenmoleküle.

H. Hoyer (Leverkusen): Für die Wechselwirkung in Molekülen, die O oder N enthalten, wird man doch irgendwie mit der Wasserstoffbrücke rechnen können. Es ist vor einiger Zeit festgestellt worden, daß die fehlende langwellig verschobene NH-Bande in gewissen Fällen existiert und daß man sie mit hoher Dispersion nachweisen kann.

H. Luther: Das ist aber keine stöchiometrische Wasserstoffbrückenbildung mehr, sondern allgemein eine Schwarmbildung.

Literatur.

¹ D. P. Shoemaker, J. Donohue, V. Schomaker und R. B. Coley, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2328 (1950). W. Cochran, Acta Crystallogr. London **4**, 81 (1951); **6**, 260 (1953). W. Cochran und B. R. Penfold, Acta Crystallogr. London **5**, 644 (1952). J. Donohue, Acta Crystallogr. London **5**, 419 (1952). W. Luzzati, Acta Crystallogr. London **6**, 157 (1953). B. C. Frazer und R. Pepinsky, Acta Crystallogr. London **6**, 273 (1953). B. R. Penfold, Acta Crystallogr. London **6**, 591 (1953). M. Atoji und W. N. Lipscomb, Acta

Crystallogr. London **6**, 770 (1953). Weitere Arbeiten in Acta Crystallogr. London **7** (1954).

² Vgl. die Diskussionsbemerkungen von *M. Belor* und *M. Mering*, J. chim. phys. **50**, D 63, 64 (1953) sowie *J. M. Cowley*, Nature **171**, 440 (1953), Acta Crystallogr. London **6**, 522 (1953) und *B. K. Vainshtein* und *Z. G. Pinsker*, Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R. **64**, 49 (1949).

³ *S. W. Peterson* und *H. A. Levy*, J. Chem. Physics **20**, 704 (1952); Physic. Rev. **92**, 1082 (1953). *S. W. Peterson*, *H. A. Levy* und *S. H. Simonsen*, J. Chem. Physics **21**, 2084 (1953). *B. C. Frazer* und *R. Pepinsky*, Acta Crystallogr. London **6**, 273 (1953). *E. O. Wollan*, *W. L. Davidson* und *C. G. Shull*, Physic. Rev. **75**, 1348 (1949). *G. E. Bacon* und *R. S. Pease*, Proc. Roy. Soc. London A **220**, 397 (1953); Nature **173**, 443 (1954).

⁴ *H. A. Levy*, Union International de Cristallographie. Troisième congrès international. Paris, 21—30 Juillet 1954.

⁵ *C. M. Deeley* und *R. E. Richards*, Trans. Faraday Soc. **50**, 560 (1954).

⁶ *R. Mecke*, *A. Reuter* und *R. L. Schupp*, Z. Naturforsch. **4a**, 182 (1949). *R. Mecke* und *A. Reuter*, Z. Naturforsch. **4a**, 368 (1949). *W. Lüttke* und *R. Mecke*, Z. Elektrochem. **53**, 241 (1949). *M. Joerges* und *A. Nikuradse*, Z. Naturforsch. **5a**, 259 (1950).

⁷ *S. Wilcox* und *J. H. Goldstein*, J. Chem. Physics **20**, 1656 (1952).

⁸ *A. M. Buswell*, *J. R. Downing* und *W. H. Rodebush*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3252 (1939). *P. Tuomikoski*, J. Chem. Physics **20**, 1054 (1952).

⁹ *L. Onsager*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1486 (1936).

¹⁰ *A. D. Buckingham*, *B. Harris* und *R. J. W. Le Fèvre*, J. Chem. Soc. London **1953**, 1626. *H. de Vries Robles*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **58**, 111 (1939). *H. Kofod*, *L. E. Sutton* und *J. Jackson*, J. Chem. Soc. London **1952**, 1467.

¹¹ *M. L. Josien* und *N. Fuson*, J. Chem. Physics **22**, 1169 (1954).

¹² So hat z. B. *C. J. F. Böttcher*, Physica **6**, 59 (1939), für Chloroform, Äthylbromid und Nitrobenzol nach dem sphärischen Modell in Debye-Einheiten die Werte $\mu = 1,25, 1,91$ bzw. $4,24$ und *T. Huuskonen* in unserem Institut nach dem Ellipsoidmodell die Werte $0,88, 1,72$ bzw. $4,90$ bei 25°C berechnet, während die am Dampf gemessenen Werte $1,02, 2,02$ bzw. $4,23$ betragen (*H. A. Stuart*, Die Struktur des freien Moleküls, I. Band. Berlin: Springer-Verlag. 1952. S. 290, 293).

Chemical Laboratory of the University of Copenhagen, Denmark.

Microwave Spectra of Deuterated Pyridines and the Structure of Pyridine.

By

Børge Bak, Lise Hansen and John Rastrup-Andersen.

With 2 Figures.

(Received November 8, 1954.)

The microwave spectra of the deuterated Pyridines were investigated to get a fuller determination of the Pyridine structure than could be obtained from electron-diffraction studies¹ and the microwave spectrum of ordinary Pyridine²⁻⁵. With the conventional apparatus *electron-diffraction* work only yields some average C—C, C—N distance, approximate values of the valence angles and no value for the H—C distances. Within this field important progress might, however, be on its way due to the improved equipment for electron scattering studies developed in the University of Oslo by Hassel and co-workers. The *microwave spectrum* of ordinary Pyridine gives values of the principal moments of inertia (I_a , I_b , and I_c), but since Pyridine is planar $I_c = I_a + I_b$, i. e. only two quantitative informations are obtained which is quite insufficient to fix the magnitude of the *ten* geometrical parameters. Investigations of isotopic species of Pyridine must therefore be made. In these species all the dimensions of ordinary Pyridine are conserved in the *hypothetical, vibrationless state*. To the extent in which this is also true for actual, vibrating molecules the experimental moments of inertia of isotopic Pyridines ("effective" moments of inertia) may be utilized to calculations of bond distances and angles. In simple cases where this effect of the zero-point energy has been under control it has proved to be small, although distinct, the uncertainty so introduced being about 0.01 Å in the distance between hydrogen and the adjacent atom but far less for distances between heavier atoms.

The isotopic species of Pyridine that are most easy to prepare are 2, 3, and 4-deutero Pyridine.

Experiments showed that these compounds could be prepared by reducing the corresponding halopyridine, dissolved in D_2SO_4 , by means of Zn-dust. The preparations were carried out in a small scale, starting with about 1 g halopyridine and, after appropriate treatment, ending with 300 mg deuterated derivative of high purity. Since only 0.02 mg compound is used in each experiment (one day's work) the necessary spectra could be obtained at the cost of less than 1 mg of each compound.

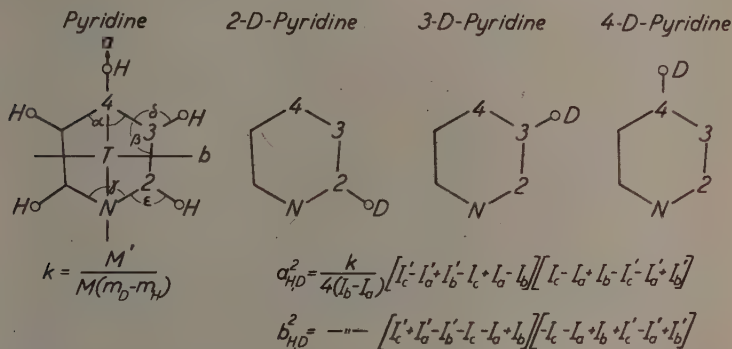


Fig. 1. Showing Pyridine with coordinate system applied (origin T , the molecular centre of mass) and the three mono-deuterated Pyridines. I is a principal moment of inertia. Letters with a prime refer to the isotopic molecule in question. $k = M'/M(m_D - m_H)$ where M , m_D , and m_H are the masses of Pyridine, deuterium, and hydrogen.

Here, it is impossible to enter into all the details connected with the analysis of a microwave spectrum as complex as Pyridine's. Pyridine is an asymmetric top ($I_a \neq I_b$) so that the spectrum consists of a very great number of lines among which the "key" lines have to be identified by taking regard to their anticipated intensity, position and Stark splitting. Here, merely the result will be given together with a brief discussion of its relevance to valence-bond aspects of the Pyridine structure.

Since for 4-deutero Pyridine one of the moments of inertia is the same as for Pyridine the three mono-deuterated Pyridines do not furnish more than 5 additional numerical informations. This is, of course, insufficient to fix the magnitude of the ten geometrical parameters. Some assumption has therefore to be made. Since a and b , the co-ordinates of the hydrogens, could be calculated from the experimental material we chose to make assumptions as to the hydrogen-carbon distance. Calculations soon revealed that $1.075 < d_{CH} < 1.085$ Å if consequences such as $d_{CN} > d_{CC}$ or that the C—N distance in Pyridine was as small as a "normal" C=N bond had to be avoided. The seven sets of C—H

distances given in Table I were considered representative for all possible combinations.

Table I. Survey of carbon-hydrogen distances [d (C(i)—H)] assumed at the calculation of molecular models I—VII.

Model no.	I	II	III	IV	V	VI	VII
d [C(2)—H]	1.075	1.080	1.085	1.075	1.085	1.075	1.085
d [C(3)—H]	1.075	1.080	1.085	1.080	1.080	1.085	1.075
d [C(4)—H]	1.075	1.080	1.085	1.085	1.075	1.085	1.075

The valence angles were labelled according to Fig. 1.

The result of the investigation may be summarized as done in Table II.

Table II. Calculated values of interatomic distances and valence angles for the seven models considered (I—VII).

Model no.	I	II	III	IV	V	VI	VII
d [C(2)—C(3)]	1.420	1.402	1.381	1.410	1.391	1.400	1.401
d [C(3)—C(4)]	1.396	1.392	1.386	1.384	1.398	1.382	1.402
d [N—C(2)]	1.316	1.337	1.364	1.338	1.342	1.349	1.329
α	118° 40'	118° 40'	118° 40'	119° 14'	118° 06'	118° 52'	118° 22'
β	118° 12'	118° 30'	118° 55'	118° 31'	118° 36'	119° 01'	118° 04'
γ	120° 06'	117° 40'	114° 58'	118° 12'	116° 42'	117° 18'	117° 34'
δ	121° 40'	121° 38'	121° 39'	122° 13'	121° 07'	122° 00'	121° 10'
ϵ	118° 28'	116° 28'	114° 06'	116° 45'	115° 44'	115° 53'	116° 40'

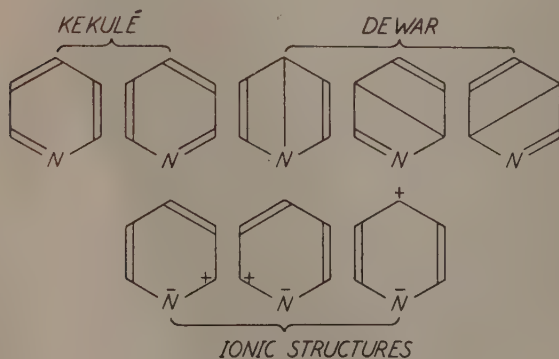


Fig. 2. Resonance Structures for Pyridine.

It is seen that independent of the choice of C—H distances the two C—C distances of the molecule are about equal to the C—C distance in benzene.

The N—C distance is about 0.05 Å shorter. All valence angles deviate from the 120°, found in benzene.

At the present stage spectroscopy cannot bring us further than to the conclusions given in Table II. However, if Pyridine is regarded as a resonance hybrid between the formulae of Fig. 2 it can be shown that $d[\text{C}(2)\text{—C}(3)]$ must be less than $d[\text{C}(3)\text{—C}(4)]$ and that the mean value of these two distances must come close to the aromatic C—C distance in benzene.

Since $d(\text{C—C})$ for benzene is close to 1.395 Å⁶ it is seen that we can point out a model such as V, representing a choice which is equally consistent with the microwave spectra of Pyridine, 2, 3, and 4-deutero Pyridine, electron-diffraction work and the quantum-mechanical valence-bond method.

Summary.

2 D-, 3 D-, and 4 D-pyridine were prepared by the action of Zn, D₂O and D₂SO₄ on the corresponding halopyridines. The infrared absorption curves showed that the samples obtained were practically pure. The microwave spectra were taken and interpreted. Based on the data so obtained and on data for ordinary pyridine the magnitudes of the 10 geometrical parameters of pyridine were calculated for 7 different models. Only one of these, however, is consistent with valence-theory aspects.

Zusammenfassung.

Durch Einwirkung von Zink, Deuteriumoxyd und Deuteriumsulfat auf die entsprechenden Halogenpyridine wurden 2-D-, 3-D- und 4-D-Pyridin hergestellt. Die davon hergestellten IR-Absorptionskurven erwiesen die Reinheit dieser Präparate, deren Kurzwellenspektren aufgenommen und interpretiert wurden. Auf Grund dieser Spektren und der entsprechenden Daten für gewöhnliches Pyridin wurde die Größe der 10 geometrischen Parameter für 7 Modelle von Pyridin errechnet. Nur eines davon stimmt mit den Forderungen der Valenztheorie überein.

Résumé.

On a préparé les 2 D-, 3 D- et 4 D-pyridine par action de Zn, D₂O et D₂SO₄ sur les halopyridines correspondantes. Les produits obtenus sont pratiquement purs ainsi que le montrent les spectres d'absorption infra-rouge. On a enregistré et interprété les spectres de micro-ondes. A partir de ces données et des données relatives à la pyridine ordinaire, on a calculé 10 paramètres géométriques de la pyridine pour 7 modèles différents. Un seul de ces modèles cependant est acceptable du point de vue de la théorie des valences.

Diskussion.

H. *Luther* (Braunschweig): Wie ist das statistische Gewicht der Ionenstruktur, die Sie uns gezeigt haben?

H. *Bak*: Das kann man nicht genau sagen, nach unseren Erfahrungen ungefähr 7 bis 10%.

Bibliographie.

- ¹ V. *Schomaker* and L. *Pauling*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1769 (1939).
- ² B. *Bak* and J. *Rastrup-Andersen*, J. Chem. Physics **21**, 1305 (1953).
- ³ K. E. *McCulloh* and G. F. *Pollnow*, J. Chem. Physics **22**, 681 (1954).
- ⁴ B. *Bak*, L. *Hansen* and J. *Rastrup-Andersen*, J. Chem. Physics **22**, 565 (1954).
- ⁵ B. *DeMore*, W. S. *Wilcox* and J. H. *Goldstein*, J. Chem. Physics **22**, 876 (1954).
- ⁶ B. *Stoicheff*, J. Chem. Physics **21**, 1410 (1953).

Institut français du pétrole, Rueil-Malmaison.

Spectres infra-rouge des gels de savons métalliques dans les liquides organiques.

Par

L. Robert et J. Favre.

Avec 4 Figures.

(Reçu le 2 février 1955.)

En vue de l'examen des graisses consistantes par spectrométrie infra-rouge, nous avons étudié les spectres d'absorption infra-rouge des savons métalliques. Nous les avons examinés sous forme de gels. En effet, c'est une propriété de ces corps de donner avec les hydrocarbures des solutions colloïdales (II. 2). Cette propriété intervient d'ailleurs dans les graisses consistantes utilisées en lubrification. Ces graisses sont précisément formées par des solutions colloïdales de savon métalliques (oléates, stéarates, palmitates) dans une huile minérale. Les gels diffusant beaucoup moins le rayonnement infra-rouge que les solides en poudre, ces solutions colloïdales sont très propices à l'obtention des spectres. Les savons métalliques ont été assez peu étudiés par IR. Nous donnons à la fin une bibliographie sommaire.

Partie expérimentale.

Appareillage: Nous avons utilisé un spectromètre *Perkin Elmer* modèle 21 (double faisceau) avec optique de sel gemme (région de 2 à 15 μ). Les produits (graisses consistantes et gels) étaient écrasés entre deux plaques de sel gemme; un intercalaire métallique donnant une épaisseur voisine de 0,100 mm.

Préparation des gels: On a choisi comme milieu support le cétane (hexadécane: $C_{16}H_{34}$). Cette paraffine normale est connue en effet pour donner facilement des gels. De plus son spectre comporte peu de bandes intenses et elles se confondent d'ailleurs avec celle de la chaîne hydrocarbonée des acides. Les bandes de la fonction savon ressortent donc facilement. Il suffit de chauffer le cétane avec le savon métallique dans les proportions $1/5$ à $1/3$ jusqu'à dissolution complète. En cours de refroidissement le gel se forme sans difficulté.

Examen des graisses consistantes.

Notre étude nous ayant conduit vers celle des graisses consistantes, nous avons commencé par en examiner un certain nombre de fabrications très différentes.

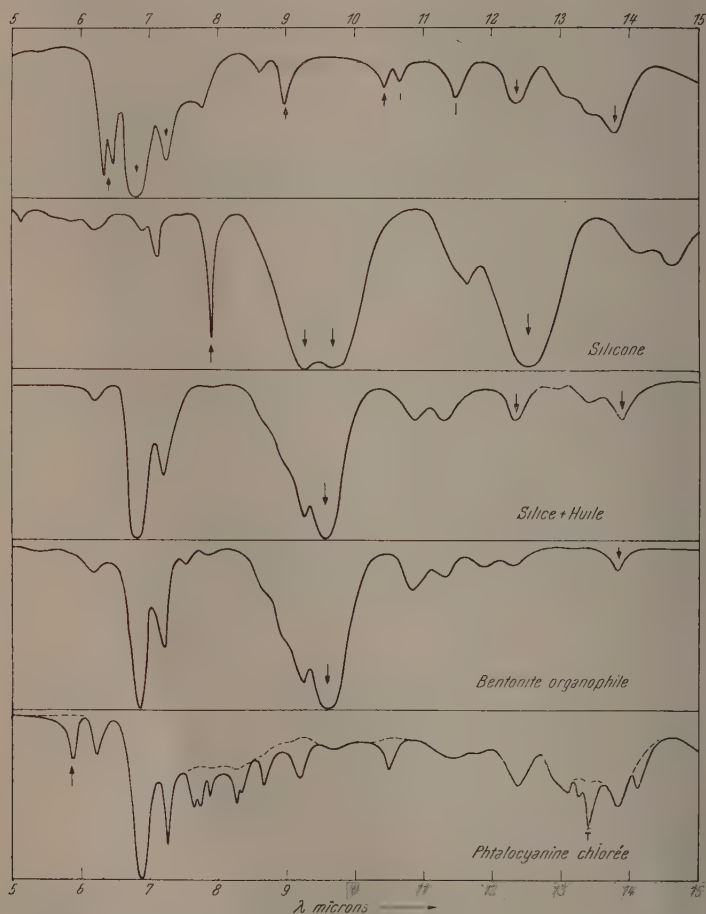


Fig. 1. Spectres IR. de différents types de graisses.

Quelques spectres de graisses sont réunis dans la Fig. 1. Pour quatre d'entre elles, la base reste de l'huile minérale. Or, comme nous l'avions constaté (V. 1), toutes les huiles minérales donnent des spectres d'allure

très voisine. Il est donc facile de distinguer quelles sont les bandes dues au composé ajouté.

Le premier spectre est celui d'une graisse classique à base de savon. Les deux bandes vers $6,40\mu$ indiquent la présence du groupement $C=O$. Nous avons une bande à 9μ que l'on retrouve dans tous les savons métal-

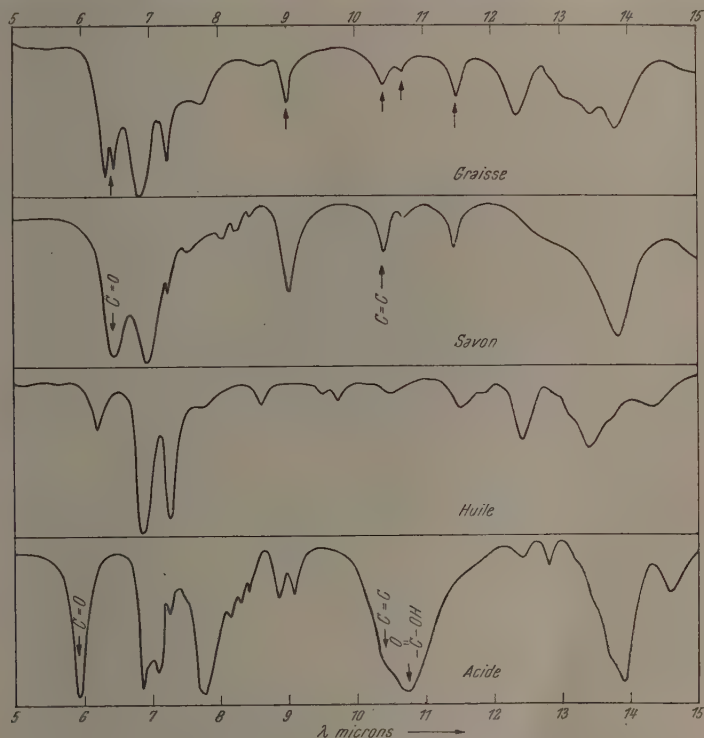


Fig. 2. Spectres IR. d'une graisse et de ses constituants.

liques, l'une à $10,40\mu$, due sans doute à la liaison $-CH=CH-$. Nous verrons plus loin qu'il s'agissait d'ailleurs d'un oléate de calcium.

La graisse silicone donne un spectre très différent. On note l'absence des différentes bandes produites par les liaisons $C-H$. Nous avons un doublet très intense entre 9 et 10μ dû aux groupements $Si-O-Si$.

Les deux suivantes sont des graisses obtenues l'une par mélange de silice colloïdale avec de l'huile minérale, l'autre à partir d'une bentonite traitée convenablement pour la rendre organophile. On retrouve vers $9,5\mu$ les bandes fortes du groupement $Si-O-Si$, provenant de la silice ou des silicates.

On fabrique également des graisses à partir de phtalocyanines plus ou moins chlorées. Le spectre est assez complexe mais se distingue facilement de celui de l'huile support.

Nous voyons donc qu'un simple examen, sans séparation préalable, permet de distinguer très facilement les différents types de graisses consistantes.

Une étude plus particulière des graisses consistantes à base de savon métallique a été entreprise et un exemple est donné en Fig. 2 où on trouve les spectres des produits obtenus au cours des différentes phases d'analyse d'une telle graisse.

Le spectre de la graisse permet déjà un certain nombre de remarques. Nous avons six pics d'absorption dus au savon, situés respectivement à 6,32 — 6,48 — 9,0 — 10,40 — 10,70 et 11,50 μ . Les plus importants sont mis en italiques. Le doublet dans la région de la liaison C=O semble caractériser les savons de Ca. La bande à 10,40 μ provient de la présence d'une double liaison, ce qui nous conduit à un oléate ou un ricinoléate.

On sépare par extraction à l'hexane les deux constituants, savon et huile. La comparaison du spectre du savon avec un fichier de spectres, permet d'affirmer qu'il s'agit d'un oléate de calcium. Le non doublement de la bande C=O provient de l'étude du produit sous une forte épaisseur ce qui provoque la confusion des deux composantes en une seule bande très écrasée.

L'huile ne présente rien de particulier: elle est assez riche en composés aromatiques (bandes à 6,20 — 12,40 et 14,35 μ).

Pour vérifier la nature de l'acide gras, on traite alors le savon avec l'acide chlorhydrique de façon à former l'acide dont nous avons pris le spectre. Il s'agit de l'acide oléique dont les bandes caractéristiques sont indiquées sur le spectre. La présence du cation calcium a été vérifiée par spectrométrie d'émission.

Etude des savons métalliques.

La caractérisation d'un savon métallique demande la détermination du cation présent et également du radical acide. La spectrographie d'émission est un moyen très rapide d'arriver au premier de ces buts; le second relève de la chimie. La spectrométrie infra-rouge permet d'apporter des éléments d'informations précieux sur ces deux points.

La Fig. 3 donne les spectres obtenus par la méthode du gel dans le cétane, d'une série de savons avec des anions différents. Nous avons constaté que, sauf dans certains cas, les spectres étaient assez peu différents. Nous noterons cependant quelques remarques qui permettent assez souvent une identification non équivoque.

L'un des cas les plus caractéristiques est celui du distéarate d'aluminium qui présente une bande très intense située à 10,10 μ . La bande

à $10,40\mu$ (vibration de déformation des hydrogènes fixés aux carbones doublement liés) existe aussi bien dans les oléates et les ricinoléates; l'ambiguïté pourrait être levée cependant, l'acide ricinoléique étant un

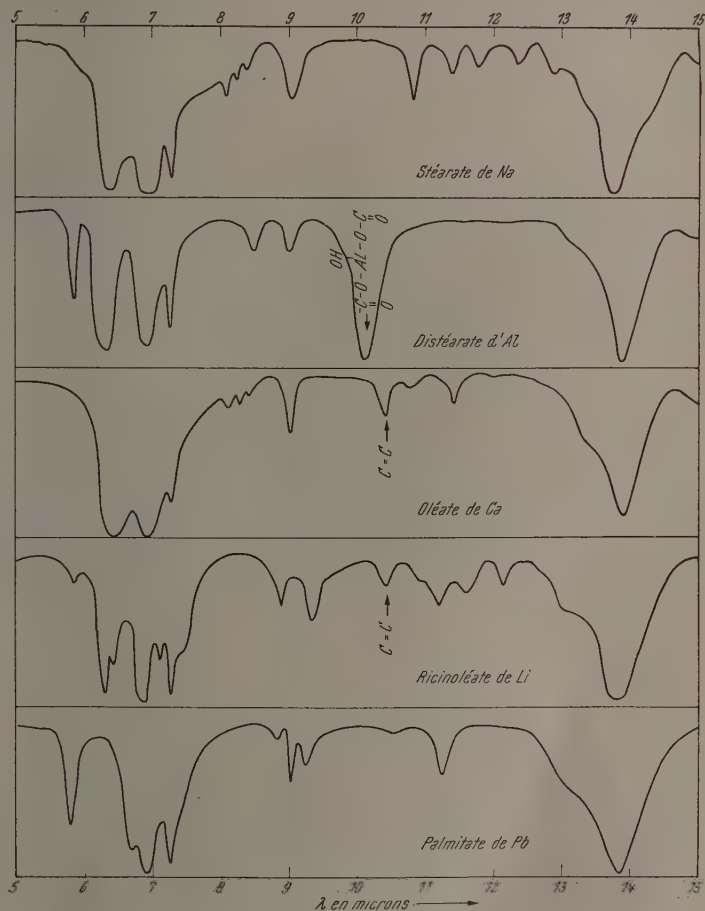


Fig. 3. Spectres IR. de savons métalliques obtenus sous forme de gels dans le octane.

hydroxyacide possède dans la région de 3μ une bande provoquée par la liaison OH.

On voit donc que la caractérisation de l'anion organique des savons reste assez délicate, sauf cas particuliers. L'examen des spectres d'acides que nous avons pu trouver dans la littérature, montre que les différences

restent assez peu sensibles. On peut les augmenter peut être en travaillant à basse température.

La Fig. 4 résume les résultats obtenus sur les variations en forme et en position de la vibration d'élongation du groupement $>C=O$ en fonction du cation métallique.

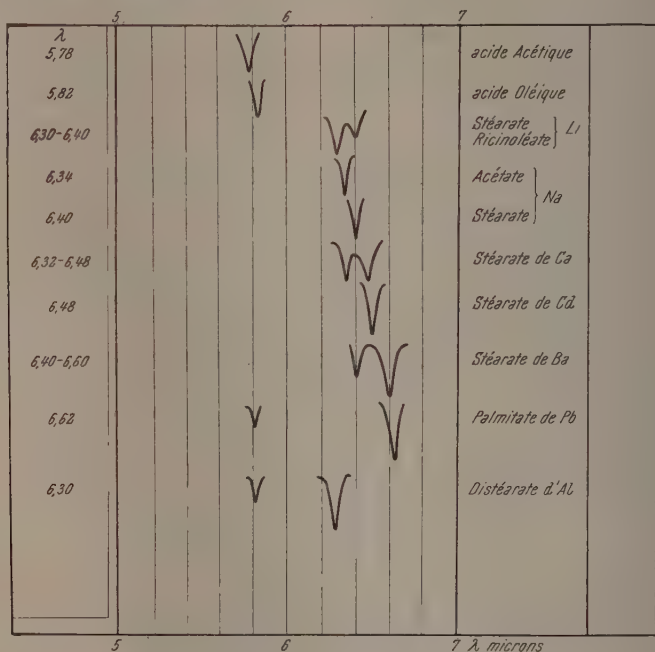


Fig. 4. Vibration d'élongation de $C=O$.

Nous voyons que dans le cas des acides, ces bandes sont situées aux environs de $5,80 \mu$. En remplaçant l'hydrogène par un métal, on provoque un déplacement vers les basses fréquences. Ce déplacement est en moyenne de 63 cm^{-1} . Mais le fait intéressant concerne le glissement progressif de cette bande vers les basses fréquences en liaison avec l'augmentation du poids atomique du cation métallique. Ce glissement atteint 77 cm^{-1} lorsque l'on passe du Li (masse 7) au Pb (masse 207).

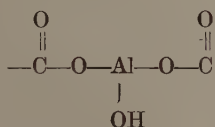
Nous avons constaté dans certains cas un doublement en deux composantes ayant respectivement pour écart:

25 cm^{-1} pour le lithium,

39 cm^{-1} pour le calcium

47 cm^{-1} pour le baryum.

Dans le cas du distéarate d'aluminium, nous avons un retour en arrière puisque la bande due à $C=O$, au lieu d'être vers $6,40\mu$ comme on pourrait le prévoir d'après les autres métaux, est ramenée à $6,30\mu$ du fait de la liaison:



Les deux petites bandes à $5,80\mu$ constatées pour les sel d'Al et de Pb proviennent sans doute de la présence d'un peu d'acide libre dans les savons examinés.

L'utilisation d'un prisme de fluorure de Li, plus dispersif dans cette région, devrait permettre de mieux préciser les différentes longueurs d'ondes.

Résumé.

La spectrométrie infra-rouge s'applique à l'étude des produits assez complexes que sont les graisses consistantes, en apportant des éléments d'informations importants sur la nature des huiles de base, des agents épaississants et, dans le cas particulier des savons métalliques, sur le type d'acides gras et de métal les constituant. L'augmentation de la masse atomique du métal, du lithium au plomb, est bien suivie de la diminution de la fréquence fondamentale du groupement $C=O$, ce qui permet assez facilement la caractérisation du métal dans un savon.

Zusammenfassung.

Die Infrarotspektroskopie wird zum Studium kompliziert gebauter Substanzen verwendet, zu denen auch die konsistenten Fette gehören. Sie bietet wichtige Aufschlüsse über die Natur der Grundöle, Verdickungsmittel und im vorliegenden Fall der Metallseifen über die Art der am Aufbau beteiligten Fettsäuren und des Metalls. Der Anstieg des Atomgewichtes des metallischen Anteiles vom Lithium zum Blei ist von einem Abfall der $C=O$ -Grundschiwingung begleitet. Dadurch läßt sich das Metall in einer Seife leicht charakterisieren.

Summary.

Infra red spectrometry can be applied to rather complex products which are consistent greases by making use of important informational items regarding the nature of the base oils, the thickening agents, and in the special case of metal soaps as to the type of fatty acids and the metal entering into their make-up. The increase in the atomic mass of the metal, on going from lithium to lead, is readily followed by the decrease of the fundamental frequency of the group $C=O$, which easily permits the characterization of the metal in a soap.

Bibliographie sommaire.

- I. Acides:
 - P. C. Rao et B. F. Daubert*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1102 (1948).
 - R. G. Sinclair, A. F. Mac Kay et R. N. Jones*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2570 (1952).
 - N. K. Frieman*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1859 (1953).
 - Rigaux Claudette*, C. r. acad. sci., Paris **238**, 783 (1954).
- II. Savons:
 - W. W. Harple, S. E. Wiberley et W. H. Bauer*, Analyt. Chemistry **24**, 635 (1952).
 - F. A. Scott, J. Goldenson, S. E. Wiberley et W. H. Bauer*, J. Physical Chem. **58**, 61 (1954).
- III. Corps gras:
 - J. Lecomte*, Oléagineux **5**, 685 (1950); **6**, 72 (1951).
- IV. Lubrifiants:
 - G. Rappaport*, Lubrication Eng. **8**, 129 (1952).
- V. Huiles:
 - L. Robert et J. Favre*, Revue de l'institut français du pétrole (sous presse).

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Prüfung von Beugungsgittern nach dem Phasenkontrastverfahren.

Von

W. Jaschek.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 23. November 1954.)

Zur Untersuchung eines Beugungsgitters auf seine Fehler werden neben der Messung der Intensität der Rowlandgeister, die den periodischen Fehler des Gitters zu ermitteln gestattet, auch interferometrische Beobachtungen vorgenommen und seit kurzer Zeit wird auch das Phasenkontrastverfahren (PKV) angewendet.

Bei einem Gitter mit periodischen Fehlern treten in bestimmten Abständen symmetrisch zu einer ins Auge gefaßten Linie Nebenlinien auf, die sogenannten Rowlandgeister. Zwischen dem periodischen Fehler und der Intensität dieser Nebenlinien besteht bekanntlich folgende Beziehung:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{I \cdot a^2}{100 \cdot \pi^2 \cdot m^2}} \quad (1)$$

ε ist der periodische Fehler, I die in Prozenten ausgedrückte Helligkeit der Geisterlinie bezogen auf die Hauptlinie, a der Furchenabstand und m die beobachtete Ordnung des Spektrums. ε und a gibt man häufig in Einheiten von Interferenzfransen an, wobei eine solche Einheit gleich $\lambda/2$ ist. Bei einer strengen Prüfung beobachtet man natürlich in hoher Ordnung, weil die Intensität der Rowlandgeister mit dem Quadrat der Ordnung wächst, wie aus Gl. (1) hervorgeht. Die Intensitätsmessung erfolgt am einfachsten mit einem mehrstufigen Sektor vor dem Spalt unter Verwendung von Quecksilberdampflampen als Lichtquellen, am besten solchen, die mit spektralreinem Quecksilber-198-Isotop beschickt werden. Diese gewöhnlich elektrodenlosen Entladungsröhren werden mit einem Oszillator oder einem Magnetron zum Leuchten angeregt.

Während die Messung der Intensität der Rowlandgeister nur die periodischen Fehler bringt, kann man durch eine Prüfung mit dem Interferometer wie auch mit Hilfe des PKV's außer diesen Fehlern noch die zufälligen Fehler ermitteln und weiters feststellen, von welchen Teilen des Gitters die Fehler herrühren. Auf die interferometrischen

Methoden soll hier nicht näher eingegangen werden.

Zernike hat das von ihm im Jahre 1934 erfundene Phasenkontrastverfahren zuerst auf die Untersuchung von Zonenfehlern und Aberrationen hauptsächlich bei astronomischen Spiegel- und Linsensystemen angewendet¹. Etwas später entstand durch seine Zusammenarbeit mit den Zeiss-Werken das Phasenkontrastmikroskop,

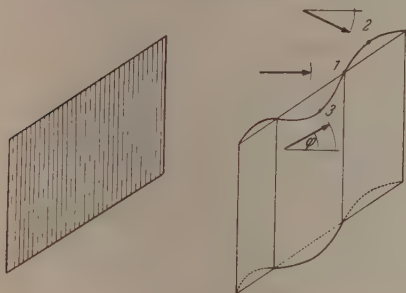


Abb. 1.

das eine bedeutende Verfeinerung der mikroskopischen Beobachtung brachte. Seit neuester Zeit wird das PKV zur Prüfung von Beugungsgittern herangezogen²⁻⁴. Hier sind besonders einfache Verhältnisse zu erwarten, da es sich um ein eindimensionales Objekt handelt.

Die von einem z. B. planen Reflexionsgitter ausgehende mittlere Wellenfront wäre eine Ebene, wenn sie nicht durch Unregelmäßigkeiten infolge von Teilungsfehlern deformiert wäre (Abb. 1). In dieser de-

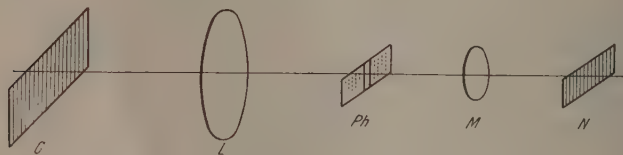


Abb. 2.

formierten Wellenfront gibt es Punkte (1), die die durchschnittliche Phase der ganzen Wellenfront haben, dann Punkte (2), die in Phase zurückbleiben und solche (3), die vorausseilen. Diese Phasenunterschiede können nun mit einer Phasenplatte, ähnlich wie es beim Phasenkontrastmikroskop geschieht, in Amplitudenunterschiede, das heißt also Intensitätsunterschiede, verwandelt und damit sichtbar gemacht werden. Zu diesem Zweck bringt man in die Abbildungsebene, in der die Spektrallinie liegt, die Phasenverschiebungsvorrichtung, hier dargestellt als Transmissionsphasenplatte (Abb. 2). Eine solche Phasenplatte besteht

z. B. aus einer Glasplatte, auf der ein durchsichtiger Streifen aufgedampft ist. G ist das Gitter, L eine Linse und Ph die Phasenplatte. Die Linse M bildet das Gitter in N ab. Das Licht von der gesamten durchschnittlichen Wellenfront, Punkte wie 1 in Abb. 1, fällt auf die zentrale Zone, während Licht von gestörten Stellen, Punkte 2 und 3, auf die peripheren Teile der Phasenplatte fällt. Diese ist so beschaffen, daß das durch die Zentralzone fallende Licht um den Winkel φ in Phase verzögert wird gegenüber dem durch die Randzonen gehenden Licht. Das Verhältnis g der Amplitudentransmissionsfaktoren von Zentralzone: Randzone sei 1. Bekanntlich läßt sich die Wirkungsweise dieser Anordnung auf Grund des in Abb. 3 dargestellten Vektordiagrammes wie folgt erläutern. $\overline{OA}$ ist der Lichtvektor der durchschnittlichen Wellenfront, $\overline{OP}$ ist die Summe von $\overline{OA}$ und $\overline{AP}$, wobei $\overline{AP}$ dem Lichtvektor von jenen Stellen der Wellenfront entspricht, wo Störungen vorhanden sind. Durch die Phasenplatte wird aber $\overline{OA}$

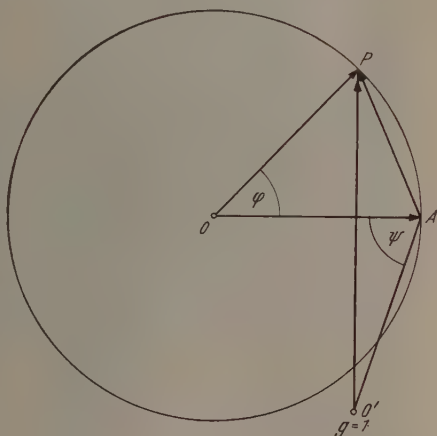


Abb. 3.

nach $\overline{O'A}$ verdreht. Wenn der Amplitudentransmissionsfaktor für die zentrale Zone kleiner ist als für die periphere Zone, das heißt $g < 1$, dann liegt O' näher bei A . Das Bild des Gitters in N ist daher aus Licht zusammengesetzt, das von den beiden Teilen der Phasenplatte kommt, entsprechend den Vektoren $\overline{O'A}$ und $\overline{AP}$. Das Ergebnis der Phasendrehung ist also derartig, daß die Amplitude für den Punkt P durch $\overline{O'P}$ gegeben ist. Da die Intensität das Quadrat der Amplitude ist, erhalten wir für I :

$$(\overline{O'P})^2 = I = (1 - g \cos \varphi - \cos \varphi)^2 + (\sin \varphi + g \sin \varphi)^2. \quad (2)$$

Bei einem guten Gitter, wo also φ klein ist, und einer bestimmten Phasenplatte mit $g = 1$ und $\psi = \pi/2$ ergibt sich die für fast alle praktischen Zwecke ausreichende Formel:

$$I = 1 + 2\varphi + \varphi^2. \quad (3)$$

I kann man messen und daraus φ (im Bogenmaß) berechnen oder zweck-

mäßigerweise mit einem Nomogramm ermitteln. Aus der Beziehung:

$$\varphi = \frac{2 \pi m \varepsilon}{a} \quad (4)$$

in der m die Ordnung des Spektrums, a den Furchenabstand und ε den Teilungsfehler bedeuten, kann dieser berechnet werden. a und ε gibt

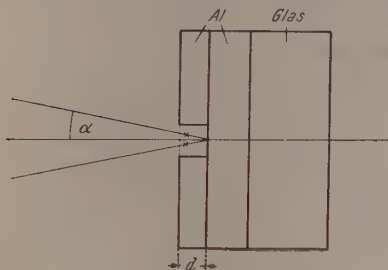


Abb. 4.

man wieder am besten in Einheiten von Interferenzfransen an.

Bei der praktischen Ausführung im Spectroscopy Laboratory des Massachusetts Institute of Technology verwendeten wir keine durchsichtigen Phasenplatten, sondern solche vom Reflexionstyp, sogenannte Phasenspiegel. Diese sind nämlich leichter und genauer herzustellen und ermöglichen eine größere Variation in der Anwen-

dung. Der g -Wert ist dabei sinngemäß das Verhältnis der Reflexionskoeffizienten von zentraler Zone: Randpartie und der Phasendrehungswinkel ergibt sich aus folgender Überlegung: Der in Abb. 4 gezeichnete

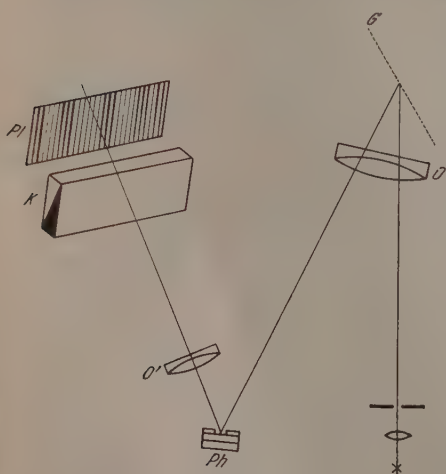


Abb. 5.

Phasenspiegel ist eine Glasplatte mit z. B. zwei Aluminiumschichten, von denen die zweite eine Aussparung von der Dicke d besitzt. Diese Aussparung stellt also die zentrale Zone dar. Wenn wir nun einen Phasendrehungswinkel von $\varphi = \pi/2$ haben wollen, müssen die angekreuzten Stellen zusammen $\lambda/4$ lang sein. Wenn α der Einfallswinkel ist, ergibt sich:

$$d = \lambda/8 \cdot \cos \alpha. \quad (5)$$

Bei unserer Anordnung war $\alpha = 21^\circ$, so daß wir für $\varphi = \pi/2$ eine Dicke $d = 0,12 \lambda$, etwa $660 \text{ \AA}$ bei der grünen Quecksilberlinie, haben mußten. Die

Größe d ist daher von entscheidender Bedeutung. Mit einem Mikrointerferometer kann d aber sehr genau, etwa auf $\pm 30 \text{ \AA}$, bestimmt werden. Gewöhnlich benutzten wir Phasenspiegel vom Typ Aluminium gegen Aluminium, das heißt also $g = 1$. Für andere g -Werte kann man

aber auch z. B. Aluminium gegen Glas oder Inkonell verwenden, wodurch man g auf etwa 0,1 bringen kann. Die Reflexionskoeffizienten wurden mit einem Sekundärelektronenvervielfacher sehr genau bestimmt. Es ist klar, daß man mit g -Werten, die kleiner sind als 1, eine erhöhte Empfindlichkeit erzielen kann, weil dann von den gestörten Punkten des Gitters relativ mehr Licht zum Bildaufbau beigetragen wird.

Die zur Auswertung der Aufnahmen erforderliche Kalibrierung erfolgte durch Anbringung eines Graukeiles unmittelbar vor der Platte.



Abb. 6.

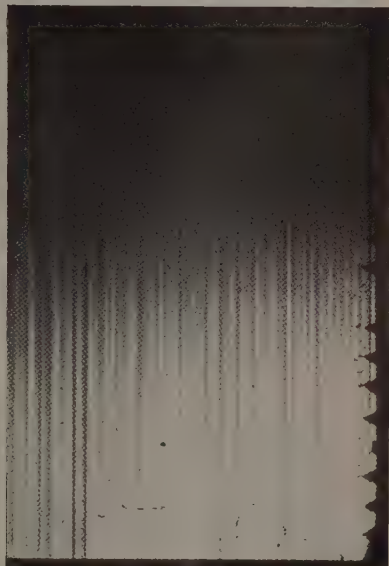


Abb. 7.

Die ganze Anlage ist in Abb. 5 schematisch gezeigt. Das Gitter wird auf seinem Tisch so verdreht, daß die Spektrallinie, gewöhnlich benutzt man die grüne Hg-Linie $5461 \text{ \AA}$, auf den Phasenspiegel fällt und mit einer zweiten Optik O' wird das Gitter auf der Platte Pl etwas verkleinert abgebildet. Man kann also ein herausgegriffenes Gebiet im Phasenkontrastmuster bestimmten Stellen am Gitter zuordnen. K ist der erwähnte Graukeil. Abb. 6 zeigt einen Teil einer derartigen Aufnahme von einem Gitter, das von *Anderson* im Jahre 1914 mit 583 Linien/mm auf Spiegelmetall hergestellt wurde. Die periodischen Fehler, und fast nur solche, sind deutlich sichtbar.

An Hand der Abb. 7, die von einem Versuchsgitter stammt, soll die Auswertung erläutert werden. Am rechten Rand sieht man eine

kammartige Teilung, die sich auf dem Keil befindet und scharf auf die Platte projiziert wird. Damit sind die genauen Extinktionswerte auf den jeweiligen waagrechten Linien festgelegt. Man photometriert nun mit einem registrierenden Gerät entlang einer solchen Waagrechten und

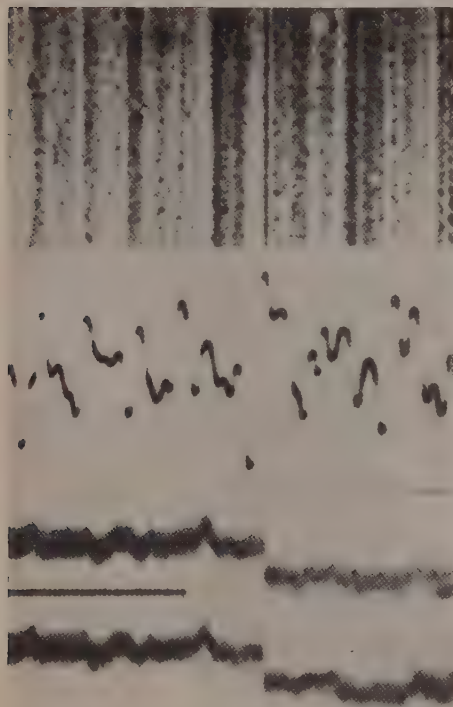


Abb. 8.

erhält eine Kurve, die im mittleren Drittel der Abb. 8 gezeigt ist. Das Phasenkontrastmuster eines fehlerfreien Gitters würde natürlich gleiche Schwärzungen in dieser Waagrechten zeigen. Danach registriert man entlang einer senkrechten Linie und erhält so die Schwärzungskurve. Wenn man das Aufnahme-papier für die Registrierkurve durchsichtig macht, kann man es gleich auf den Kurvenzug der Registrierung des Phasenkontrastmusters legen und die Intensitätsunterschiede ablesen. Die Berechnung der Teilungsfehler des Gitters erfolgt nach den Gl. (2) oder (3) und (4), wobei man aus der Ganghöhe der Teilungsschraube auch die Größe des periodischen Fehlers ermitteln kann.

Abb. 8 zeigt außerdem einen Vergleich des PKV mit der interferometrischen Methode. Das Phasenkontrastmuster, seine Regi-

strierungskurve und das zugehörige Interferogramm wurden dabei möglichst genau untereinander gesetzt. Es wurde eine interessante Stelle aus einem Versuchsgitter ausgewählt, an der aus irgendeinem Grunde eine Störung an der Teilmaschine auftrat und die nachfolgenden Furchen gegen die vorhergegangenen insgesamt versetzt erscheinen. Man kann diesen Sprung in seinem φ -Wert abschätzen: von einem Interferenzfransenzug bis zum nächsten herrscht ein Phasenunterschied von 180° , der Sprung beträgt

rund $\frac{1}{4}$ davon, also etwa 45° . Im Phasenkontrastmuster kommt dies nicht so deutlich zum Ausdruck. Wohl sieht man eine scharfe schwarze Linie, die natürlich auch in der Registrierkurve deutlich ist, aber ähnliche Amplituden treten mehrfach auf. Es ist daher unbedingt notwendig, ein Gitter zuerst mit dem Interferometer zu betrachten, um grobe Fehler festzustellen.

Die Übereinstimmung der ermittelten periodischen Fehler nach dem PKV und der Methode der Messung der Intensität der Rowlandgeisterlinien ist in Anbetracht der Schwierigkeit der Messungen als gut zu bezeichnen, wie aus der folgenden Tabelle 1 ersichtlich ist.

Tabelle 1.

Gitterbezeichnung	Periodischer Fehler in Interferenzfransen	
	nach PKV	nach Rowland-Geisterlinien
188	0,032*	0,028
48	0,100	0,088
49	0,050	0,065
51	0,070	0,077

* Entspricht einer Intensität der Rowlandgeisterlinie von etwa 1% in der 1. Ordnung.

Schließlich sei folgende Bemerkung gemacht: Es ist wohl möglich, an die meisten kommerziellen Gitterspektrographen eine provisorische Phasenkontrastapparatur zur Untersuchung des Gitters anzubauen, jedoch dürfte die Beschaffung einer Phasenplatte schwierig sein. Man kann aber sehr leicht einen ungefähren Überblick über das Gitter erhalten, wenn man folgendermaßen vorgeht: Bei entfernter Kassette und einem mittleren oder weiten Spalt, der von einer Quecksilberdampflampe beleuchtet wird, sieht man auf dem Gitter ein Strichmuster, ähnlich dem Phasenkontrastbild, das mit einer auf das Gitter fokussierten Kamera photographiert oder mit einem kleinen Fernrohr betrachtet werden kann. Findet man Stellen, die ein anderes Aussehen als der Großteil des Gitters aufweisen, dann kann man diese versuchsweise abdecken. Möglicherweise ist durch diese Maßnahme bereits eine Verbesserung der Abbildung bei weniger guten Gittern zu erreichen.

Diese Arbeit wurde durch die Gewährung eines Fulbright Stipendiums der Fulbright Commission of Austria ermöglicht. Herrn Prof. *Harrison* danke ich für das Interesse an der Arbeit und die Zurverfügungstellung der Apparaturen, während Herr *G. Stroke* in dankenswerter Weise das Interferogramm für mich aufnahm.

Zusammenfassung.

Als Hinweis für die Güte eines optischen Beugungsgitters gibt man gewöhnlich die in Prozenten ausgedrückte Intensität der Rowlandgeister, bezogen auf eine beliebige Spektrallinie, an. Der periodische Teilungsfehler des Gitters, der in einer einfachen Beziehung zur Intensität der Rowlandgeisterlinie steht, gibt jedoch keine Auskunft über die Beschaffenheit bestimmter Teile des Gitters. Der Hersteller eines Gitters ist aber daran interessiert, Einzelheiten über jeden Abschnitt der Gitterfläche zu erfahren, um so Mängel an seiner Teilmaschine zu entdecken. Für diese Untersuchungen werden interferometrische Methoden und, seit kurzer Zeit, das Phasenkontrastverfahren (PKV) nach *Zernike* herangezogen. Nach einem Abriß über die Theorie des PKV's, die besonders einfach ist, weil es sich bei den Gittern um nur eindimensionale Objekte handelt, wird die praktische Anwendung des PKV's zur Gitterprüfung erläutert. Gewisse besondere Unregelmäßigkeiten des Gitters, z. B. Teilungssprünge, sind jedoch im Phasenkontrastbild nicht so klar ersichtlich wie in dem zum Vergleich gezeigten Interferogramm, weswegen auch zuerst die interferometrische Prüfung empfohlen wird. Zum Schluß werden die nach dem PKV und die nach der Messung der Intensität der Rowlandgeister bei einigen Gittern ermittelten periodischen Fehler gegenübergestellt.

Summary.

Ordinarily, the excellence of an optical diffraction grating is expressed as the intensity of the Rowland images, expressed in percentage referred to some chosen spectral line. The periodic dividing error of the grating, which is in simple relation to the intensity to the Rowland ghost lines, however furnishes no information regarding the quality of given parts of the grating. The manufacturer of a grating is however interested in obtaining details concerning every portion of the grating surface in order to thus discover the defects of his dividing engine. Such studies are made with interferometric methods, and, in recent times, the phase contrast method of *Zernike* (the PKV) has been employed. After outlining the theory of PKV, which here is strikingly simple, since in the case of gratings it involves only one-dimensional objects, the practical application of PKV for the testing of gratings is explained. Certain special irregularities in the grating, for example, discontinuities in the rulings, are, however, not as clearly shown in the phase contrast picture as in the interferogram shown for comparison. For this reason, the interferometric testing is recommended first. In conclusion, the periodic errors determined by the PKV and by the intensity of the Rowland images are compared for several gratings.

Résumé.

Habituellement on exprime la qualité d'un réseau de diffraction par l'intensité des fantômes de *Rowland*, exprimée en pourcent par rapport à une raie spectrale donnée. L'erreur périodique de division du réseau qui est en relation simple avec l'intensité des fantômes de *Rowland*, ne fournit

cependant aucun renseignement sur la qualité des diverses parties du réseau. Cependant le fabricant du réseau a intérêt à obtenir des renseignements sur chaque partie de la surface gravée afin de trouver ainsi les défauts de la machine à graver. On a fait des telles études par une méthode interférométrique et plus récemment par la méthode de contraste de phase de *Zernicke* (PKV). Après un exposé de la théorie de la méthode PKV, particulièrement simple dans le cas des réseaux, objets à une dimension, on explique la méthode PKV pratique d'essai des réseaux. Certaines irrégularités particulières du réseau, par exemple les discontinuités dans le traçage, ne sont pas aussi clairement montrées par le contraste de phase que par un interférogramme. Pour cette raison on recommande de faire un essai interférométrique. En conclusion, on compare les erreurs périodiques déterminées pour plusieurs réseaux par la méthode PKV et par l'intensité des fantômes de *Rowland*.

Diskussion.

H. *Kaiser* (Dortmund): Bei dieser Anordnung wird also eine Spektrallinie auf der Phasenkontrastplatte aufgefangen und dann geht die Abbildung des Gitters über die Linse weiter. Was man noch sehen kann, muß doch von der Breite des freien Zwischenraumes in der Phasenkontrastplatte abhängen. Es sind also Störerscheinungen, die dicht neben der Spektrallinie liegen. Diese können unter Umständen nicht mehr gesehen werden, weil sie keine Phasenverschiebung mehr erfahren. Was ergibt nun den Vorteil des Phasenkontrastverfahrens über das normale Schneidenverfahren? Sieht man damit mehr?

H. *Jaschek*: Man sieht viel mehr, denn man ist in der Lage, durch geeignete Wahl der Materialien für die aufgedampften Beläge der Phasenplatte die Empfindlichkeit zu variieren. Die Breite des mittleren Streifens wird natürlich auf die Breite der Spektrallinie abgestimmt, so daß möglichst alles Störlicht — also alle falschen Linien — auf die benachbarten Stellen fallen. Wenn man nun den Reflexionskoeffizienten des mittleren Streifens sehr klein hält und den des benachbarten Teiles aber sehr hoch, dann bekommt man ein Bild, bei dem die störenden Linien betont werden, das heißt, man ist in der Lage, die Störungen stark zu übertreiben. Es war am Anfang so, daß ich die Phasenplatten in ihrer Empfindlichkeit ziemlich herabsetzen mußte, nämlich so, daß das Verhältnis der Reflexionskoeffizienten der beiden Beläge 1 war. Sonst war die Platte zu empfindlich. Bei der ursprünglichen empfindlicheren Anordnung kann man damit Teilungsfehler feststellen, die vielleicht schon in der Größenordnung des Aluminium-Atomgitters liegen.

Literatur.

- ¹ F. *Zernike*, M. N. R. A. S. **94**, 377 (1934) und *Physica* **1**, 689 (1934).
- ² A. M. *Camus*, M. *Francon*, E. *Ingelstam* und A. *Marechal*, *Rev. Optique* **30**, 121 (1951).
- ³ E. *Ingelstam* und E. *Djurle*, *Ark. fysik* **4**, 27 (1952).
- ⁴ E. *Ingelstam* und E. *Djurle*, *Ark. fysik* **6**, 44 (1953).

Astrophysikalisches Laboratorium der Vatikanischen Sternwarte, Castel
Gandolfo.

Ein Schnellregistrierphotometer zur Auswertung von Spektralaufnahmen.

Von

J. Junkes, S. J., und E. W. Salpeter, S. J.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. Oktober 1954.)

Einleitung.

Die Geschwindigkeit des Registrierens von Spektralaufnahmen wird heutzutage praktisch nach oben nur mehr begrenzt durch die Fähigkeit des Schreibers, entsprechend hohe Frequenzen noch treu wiederzugeben. Empfänger und etwa benötigte Verstärker bewältigen mit Leichtigkeit meist weit höhere Frequenzen, als sie für solche Zwecke nötig sind. So werden denn auch schon verschiedentlich Elektronenstrahl-Oszilloskope für die photometrische Auswertung von Spektralaufnahmen¹ bzw. zur unmittelbaren Darstellung von Absorptionsspektren² verwendet.

Die moderne Technik hat nun auch direkt schreibende Oszillographen entwickelt³, die mit ausreichender Amplitude bei verhältnismäßig hohen Frequenzen bis zu mehreren Hundert Hertz noch einwandfreie Aufzeichnungen liefern. Es liegt daher ganz in der Richtung der fortschreitenden Entwicklung, solche Oszillographen zur Registrierung von Spektren zu versuchen. Wir möchten hier über die Verwendung eines modernen schreibenden Oszillographen für Registrierzwecke berichten und über die Erfahrungen, die wir bis jetzt damit gemacht haben, wobei unsere Versuche noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden können.

I. Instrumentelles.

Wir verwenden einen mit Tinte schreibenden *elektrodynamischen Oszillographen*, der von J. Dreyfus-Graf in Genf bezogen wurde. Das Gerät empfiehlt sich für die beabsichtigten Zwecke, da die Aufzeichnungen in rechtwinkligen Koordinaten erfolgen und die 8 cm breite Registrier-

fläche noch ausreichend große Amplituden zuläßt. Der benützte Oszillograph ist ein Doppelschreiber mit zwei gleichartigen Schreibfedern, die bei 60 Hz und einer Amplitude von ± 20 mm zumindest Sinusschwingungen noch treu wiedergeben. Der Papiertransport erfolgt synchron über eine Friktionswelle und kann auf sechs verschiedene Geschwindigkeiten eingestellt werden, die in unserem Falle zwischen 1 und 40 cm/sec liegen.

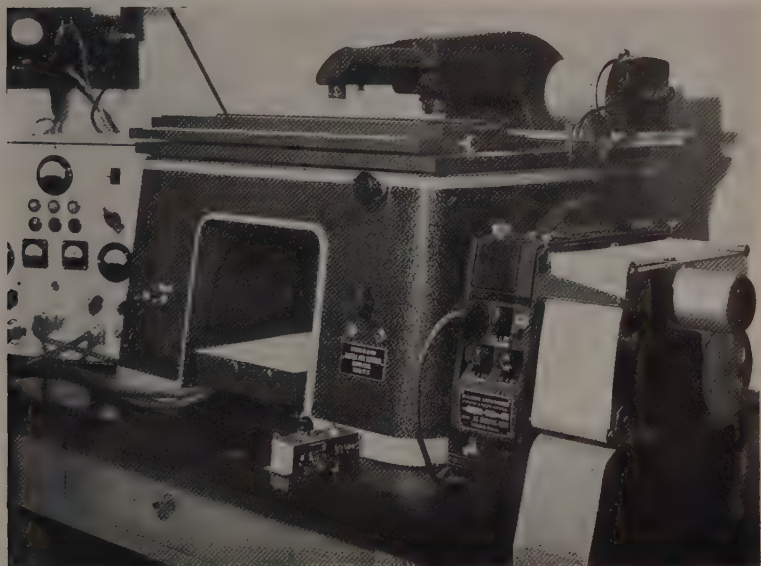


Abb. 1. Ansicht der apparativen Zusammenstellung.

Für die Zwecke des *Photometrierens* bei einem geeigneten Platten-vorschub wurde ein Spektrallinienphotometer von Jarrell-Ash, Cambridge, USA, hergerichtet. Der Plattenträger wurde mit einem synchronen Antrieb versehen, die Sperrschichtzelle des Photometers durch zwei Photomultiplier 931 A ersetzt. Dabei erlaubte der ziemlich hohe Photometerspalt eine solche Lagerung der beiden Photozellen, daß zwei benachbarte Spektren gleichzeitig und getrennt photometriert werden können.

Die volle Aussteuerung der Schreiber des Oszillographen braucht eine verhältnismäßig hohe Energie, etwa 32 mA bei 180 V, die natürlich von den Photozellen nicht unmittelbar geliefert werden kann. Hinzu kommt noch, daß wir die Nullstelle der Federn elektrisch auf eine Seite verlagern wollten, um die ganze Weite der Schreibamplitude von 40 mm nutzbar zu machen. Diese Forderungen boten für den Bau eines ge-

eigneten *Gleichstromverstärkers* kein geringes Problem, das aber schließlich doch zur vollkommenen Zufriedenheit bewältigt werden konnte*.

Bei der Wahl der *geeigneten Geschwindigkeiten* des Platten- und Papiervorschubes müssen die jeweiligen Bedürfnisse und Möglichkeiten im Auge behalten werden.

Für den *Plattenvorschub* gibt es eine Höchstgeschwindigkeit, die nicht überschritten werden darf, wenn man noch zuverlässige Aufzeichnungen erhalten will. Diese ist gegeben durch die Höchsthfrequenz, bei der der Oszillograph noch linear arbeitet, das sind 60 Hz in unserem Falle. Nehmen wir nun für die feinsten Linien auf der Spektralplatte, die noch gut durchgeschwärzt sind und demnach einen vollen Ausschlag der Feder verlangen, eine Breite von 0,04 mm an, dann ergibt sich für den Plattenvorschub eine Höchstgeschwindigkeit von 2,4 mm/sec.

Die *Papiergeschwindigkeit* hängt ab — abgesehen von der Plattengeschwindigkeit — vor allem von der Vergrößerung, die das Oszillogramm gegenüber der Platte aufweisen soll, und die je nach dem Zweck verschieden sein kann. Für Intensitätsmessungen wird man die Spektrallinien nur so weit auseinanderziehen, als dienlich ist, um sie genügend voneinander zu trennen. Zum Zwecke von Wellenlängenmessungen wird man eine möglichst starke Vergrößerung anstreben, um den Einfluß der Ablesefehler herabzudrücken. Dabei ist jedoch darauf zu achten, daß die Schwärzungsmaxima — die ja die eigentlichen Anhaltspunkte für die Linienmessungen abgeben sollen — nicht allzu flach werden. Damit würde die Linienlage wieder unbestimmt und der Vorteil der Vergrößerung ginge verloren. Man wird also nicht stärker vergrößern, als nötig ist, um eine gewünschte Meßgenauigkeit noch zu erreichen.

Nun ist das Registrierpapier mit einem Koordinatennetz von 2 mm Abstand belegt, womit eine Ablesegenauigkeit von etwa $\pm 0,1$ mm in Anschlag gebracht werden darf. Bei einer Dispersion von 5 Å/mm auf der Originalplatte kann vernünftigerweise noch eine Meßgenauigkeit von $\pm 0,01$ Å angestrebt werden, so daß die entsprechende Dispersion auf dem Registrierstreifen mindestens 0,1 Å/mm betragen muß, was eine Vergrößerung gegenüber der Platte um das 50fache bedeutet. So wurde für unsere Meßzwecke die Plattengeschwindigkeit auf 2 mm/sec festgelegt, die Papiergeschwindigkeit auf 10 cm/sec. Bei solchen Vergrößerungen kommen im allgemeinen die Schwärzungsmaxima noch ziemlich scharf heraus, so daß man in diesem Falle auch auf eine 100fache Vergrößerung hätte gehen können.

II. Verwendung.

Zunächst ist das Gerät ein ungewöhnlich rasch und bequem arbeitender *Vergrößerungsapparat* für Spektralaufnahmen. In einer Minute ist ein

* Der Verstärker wurde von Herrn W. Bitterlich, Innsbruck, gebaut.

12 cm langes Spektrum 50- oder 100fach vergrößert. Wer sich je mit dem Ausmessen linienreicher Spektren abgegeben hat, weiß, was es heißt, in kurzer Zeit eine genügend starke Vergrößerung zur Hand zu haben, auf der er Linie für Linie identifizieren und markieren kann und auch noch Raum hat für etwaige Bemerkungen.

Für *Wellenlängenmessungen* ist eine strenge Proportionalität zwischen Platten- und Papierbewegung und eine vollkommene Linearität des Schreibers erforderlich.

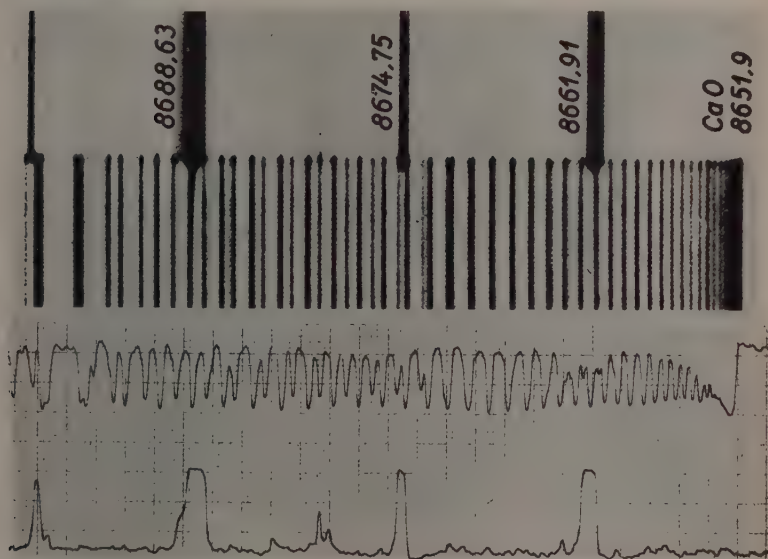


Abb. 2. Registrierung der CaO-Bande bei 8652 Å mit dem Vergleichsspektrum des Eisens für Zwecke der Wellenlängenmessung. (Vergrößerung 50fach, Papiergeschwindigkeit 10 cm/sec.)

Der Papiertransport hat nach Angabe der Firma eine Toleranz von 1%. Doch konnten wir bei Registrierungen mit einer Papiergeschwindigkeit von 10 cm/sec bloß Abweichungen von etwa 1 $\frac{1}{100}$ feststellen. Ist dieser Fehler an sich schon unbedeutend, so wird er dazu noch automatisch bei den Anschlußmessungen eliminiert, da das Vergleichsspektrum gleichzeitig mitregistriert wird.

Weniger zuverlässig ist der Plattenvorschub, der einstweilen noch als behelfsmäßig anzusehen ist. Das Jarrell-Ash-Photometer ist ursprünglich nur für Handbetrieb eingerichtet, wo kleinere Unregelmäßigkeiten der Plattenführung keine Rolle spielen. Auch der hinzugebaute Synchronmotor mit der behelfsmäßigen Kupplung arbeitet noch nicht zur vollen

Zufriedenheit. So konnten wir denn auch die eigentlich zu erwartende Meßgenauigkeit nicht erreichen.

Zur Probe wurde ein Gebiet aus der Gitteraufnahme des Eisenfunkenpektrums von etwa 3500 bis 3250 Å (Dispersion 5 Å/mm) mit 50facher Vergrößerung registriert, und zwar hin und zurück, mit der einen Feder die starke, mit der andern die schwache Aufnahme. Dann wurden etwas über 100 Linien vermessen und die vier Messungen einfach zusammengezogen.

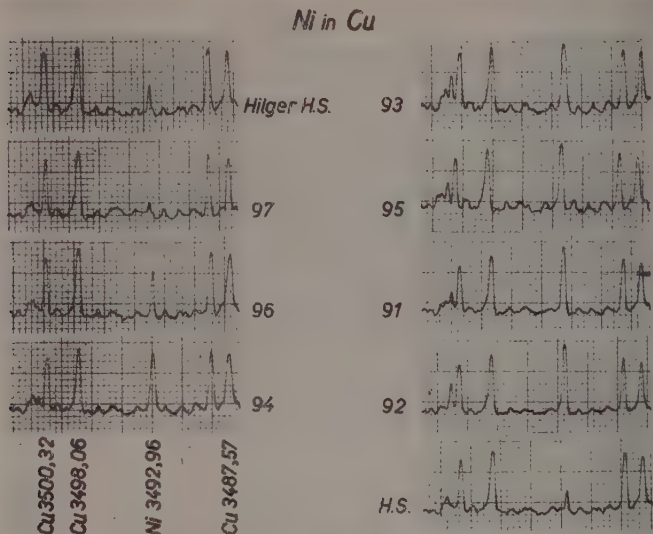


Abb. 3. Registrierung von Spektren verschiedener Reinkupferproben zur halbquantitativen Untersuchung auf Verunreinigungen. (Vergrößerung 25fach, Papiergeschwindigkeit 5 cm/sec.)

Sodann wurden für drei etwa gleich große Teilgebiete die mittleren Dispersionen auf dem Registrierstreifen bestimmt und damit die Wellenlängen für die 100 gemessenen Linien berechnet. Die Abweichungen von den Tafelwerten sind stellenweise systematischer Art, aber ohne klar definierte Perioden, und dürften wohl auf den noch etwas mangelhaften Plattenvorschub zurückgehen. Im Mittel betragen die Abweichungen $\pm 0,04$ Å, wobei Einzelabweichungen bis zu 0,1 Å auftreten. Es besteht aber begründete Hoffnung, daß bei der in Aussicht genommenen Verbesserung des Plattentransportes die gewünschte Meßgenauigkeit von 0,01 Å ohne Schwierigkeit erreicht werden kann.

Die Federn sollen bei 60 Hz noch linear arbeiten. Doch scheinen bei sehr schnellen Bewegungen die Reibung der Feder an ihrer Führung und besonders an dem rasch vorbeigeführten Papier, sowie auch ihre Eigenträgheit kleine Profiländerungen der Linien zu verursachen. Die

damit gegebene differentielle Verlagerung der Schwärzungsmaxima für starke und schwache Linien kann aber leicht eliminiert werden, wenn jede Registrierung doppelt erfolgt: einmal hin und einmal in der entgegengesetzten Richtung, was sehr rasch erledigt werden kann. Bei der großen Einfachheit des Ablesens bedeutet dies bloß eine kleine Mehrarbeit, die um so weniger ins Gewicht fällt, da ja auch beim Ausmessen

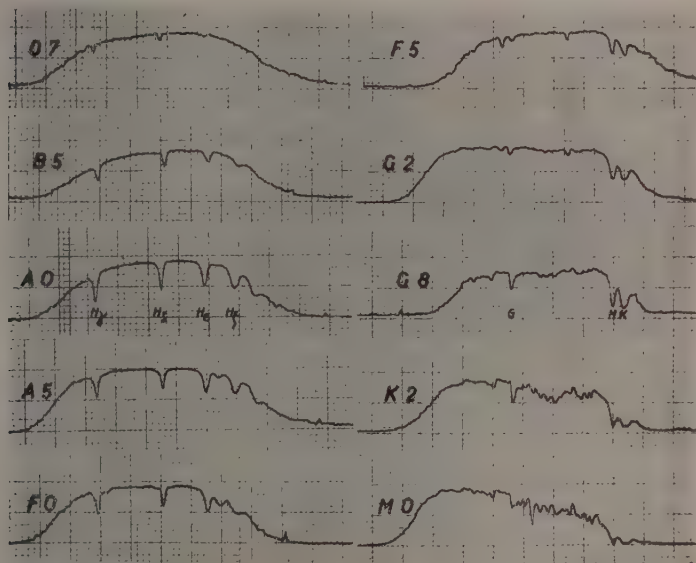


Abb. 4. Registrierung von Objektivprismenspektren zur Bestimmung von Spektraltypen. Zusammenstellung einiger Spektren der Helligkeitsklasse III. (Vergrößerung 25fach, Papiergeschwindigkeit 5 cm/sec.)

mit dem Meßmikroskop vorsichtshalber immer wenigstens zwei unabhängige Messungen zu empfehlen sind.

Für *Intensitätsmessungen* bei einer Ablesegenauigkeit von $\pm 0,1$ mm und 40 mm Maximalausschlägen wird man natürlich nicht allzu hohe Ansprüche stellen. Es empfiehlt sich für diesen Zweck, Platten- und Registriergeschwindigkeit etwas herabzusetzen. Dann kann mit einem Ausschlag von 20 mm immerhin noch eine Genauigkeit von 1% erreicht werden, was für viele Zwecke vollkommen genügen dürfte. Außerdem können die Registrierungen leicht öfter wiederholt werden, und zur Auswertung stehen gleich mehrere Analysenlinien zur Verfügung. Es kommt noch hinzu, daß sofort ein Dokument vorliegt, das oft schon rein anschaulich von entscheidendem Werte sein kann, wenn es sich

z. B. um die Beurteilung von Zwischenstadien bei Reinigungs- oder Produktionsprozessen handelt.

Übrigens haben wir unsern Oszillograph gleich so einrichten lassen, daß der Doppelschreiber in einfacher Weise durch einen einfachen Schreiber ersetzt werden kann, der bei 75 mm Amplitude noch gut bis 25 Hz arbeitet und dann natürlich die doppelte Meßgenauigkeit erreichen läßt.

Schließlich möge noch auf zwei *weitere* Anwendungsmöglichkeiten hingewiesen werden.

Das Gerät eignet sich vorzüglich bei astronomischen Arbeiten zur Registrierung von Aufnahmen von Objektivprismenspektren. Die Bestimmung der Spektraltypen aus solchen Registrierungen ist außerordentlich einfach und sicher und wird von den schwedischen Astronomen schon lange benützt, allerdings mit den klassischen Registrierphotometern.

Auch zur direkten Aufzeichnung von Absorptionsspektren könnte ein solches Schnell-Registrierphotometer gute Verwendung finden in Gebieten, wo genügend empfindliche Indikatoren vorhanden sind. Doch sind wir in diesem Zweig der Spektroskopie zu wenig bewandert, um konkretere Vorschläge machen zu wollen.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß moderne schreibende Oszillographen sich sehr wohl zur Registrierung von Spektralaufnahmen sowie auch zur direkten Aufzeichnung von Absorptions- oder Emissionsspektren mit fast all den großen Vorteilen eignen, die solche Registrierungen dem Spektroskopiker bieten können.

Zusammenfassung.

Es wird ein Photometer zur raschen Registrierung von Spektralaufnahmen beschrieben. Als Schreiber wird ein moderner tintenschreibender Oszillograph mit zwei Federn benützt, die in rechtwinkligen Koordinaten und mit Amplituden von 40 mm bei 60 Hz noch zuverlässig arbeiten. Das Gerät eignet sich zur Herstellung rasch benötigter Vergrößerungen, zu Wellenlängen- und Intensitätsmessungen, wenn keine allzu hohen Anforderungen gestellt werden. Außerdem könnte es in der Astronomie zur Bestimmung von Spektraltypen aus Objektivprismenaufnahmen und in der Absorptionsspektroskopie zum direkten Aufzeichnen von Absorptionsspektren gute Dienste leisten.

Summary.

A description is given for the rapid registration of spectral photographs. A modern oscillograph writing in ink with two pens was used as recorder. The pens operate reliably at right-angled coordinates and with amplitudes as great as 40 mm at 60 Hertz units. The apparatus is suitable for the preparation of enlargements needed in a hurry, for measurements of wave lengths and intensities, provided the demands are not too rigid. Furthermore,

the device may give excellent service in astronomy for the determination of spectral types from objective prism photographs and in absorption spectroscopy for the direct plotting of absorption spectra.

Résumé.

On décrit un photomètre pour le dépouillement rapide des spectrogrammes. Comme inscripteur, il utilise un oscillographe moderne inscrivant à l'encre par l'intermédiaire de deux plumes qui fonctionnent suivant des coordonnées rectangulaires et avec une amplitude de 40 mm pour 60 hertz. L'appareil convient pour obtenir des agrandissements dont on a besoin rapidement, pour faire des mesures de longueur d'onde et d'intensité si elles ne demandent pas une grande précision. En outre, il peut être d'un grand secours en astronomie pour déterminer les types spectraux des clichés d'objectifs à prismes et en spectroscopie d'absorption pour dessiner les spectres.

Diskussion.

H. *Jaschek* (Wien): Wie lange dauert es, bis Sie eine Platte mit Aufnahmen von Sternspektren durchgemessen haben?

H. *Junkes*: Für ein Spektrum ist zur optisch-spektralen Bestimmung etwa eine Minute erforderlich.

Literatur.

¹ *H. M. Davis* and *R. J. Webb*, *Spectrochim. Acta* **4**, 13—20 (1950); vgl. ferner *R. Fürth*, *Proc. Physic. Soc.* **5**, 34—41 (1943); *R. Fürth* and *W. D. Oliphant*, *J. Scient. Instruments.* **25**, 289—294 (1948); *F. W. J. Garton* and *R. J. Webb*, *Display Microphotometry*. Coll. Internat. Strasbourg 1950, p. 127—143; *W. R. Hossack*, *J. R. Astron. Soc. Canada* **47**, 195—202 (1953).

² Rapid Scanning Spectrophotometer der American Optical Company, Southbridge, Mass. Vgl. Notiz in *Rev. Sci. Instruments* **24**, 554 (1953).

³ *J. Dreyfus-Graf*, *Microtecnic* **5**, Heft 1 (1951). Vgl. Notiz in *Rev. Sci. Instruments* **22**, 219 (1951); *Microtecnic* **7**, Heft 1 (1953). Minirack Pen Oscillograph der Southern Instruments Ltd., Camberley, Surrey, England 1953.

Aus dem Forschungslaboratorium der Koninklijke Nederlandsche Gist- en Spiritusfabriek, Delft, und dem Physikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule, Delft, Holland.

Ein einfaches optisches „Memory System“ für Einzelstrahl-Spektrophotometer.

Von

L. M. Rientsma und J. B. Westerdijk.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. November 1954.)

Bekanntlich besteht beim registrierenden Einzelstrahl-Spektrophotometer für Infrarot die Schwierigkeit, daß die Energieverteilung im Spektralgebiet von 2 bis 15μ sehr ungleichmäßig ist, daß nämlich die Energie mit wachsender Wellenlänge anfangs schnell, nachher langsamer abnimmt. Dadurch ist man gezwungen, das Spektrum geteilt aufzunehmen und dabei jedesmal die Spaltbreite und eventuell die Verstärkung nachzuregulieren. Es kommt noch hinzu, daß die Bezugskurve nicht glatt ist, sondern viele Absorptionsbanden aufweist, die von Wasserdampfspuren herrühren.

Die erste Unannehmlichkeit kann man beseitigen, indem man die Spaltbreite sich selbsttätig mit der Wellenlänge vergrößern läßt. Viele Ausführungsformen sind hierzu angewendet worden, von ganz einfachen direkten Übertragungen bis zu ziemlich komplizierten Einrichtungen; aber die Wasserbanden bleiben natürlich unverändert.

Bei der hier zu beschreibenden Apparatur wird das Ziel sehr gut erreicht, indem wir zwei Prinzipien kombiniert anwenden, und zwar:

1. Rein mechanisch wird die Spaltbreite gleichzeitig mit der Wellenlänge variiert, so daß auch noch bei 15μ eine ausreichende Energie vom Thermolement absorbiert wird.

2. Auf elektrischem Wege wird durch sinngemäße Variation der Verstärkung die nötige Korrektur angebracht, so daß die Bezugskurve parallel zur Wellenlängennachse verläuft.

Es bleibt also die Aufgabe, bei einer weiteren Aufnahme mit leeren Küvetten diese Korrekturkurve abzutasten, damit das Potentiometer 2 genau gemäß dieser Kurve verstellt wird. Denn nur in diesem Fall wird vom Schreiber, wenn dieser mittels Schalter 7 wieder mit dem Thermoelementverstärker verbunden ist, eine gerade Linie aufgezeichnet. Hat man aber bei dieser zweiten Aufnahme den zu untersuchenden

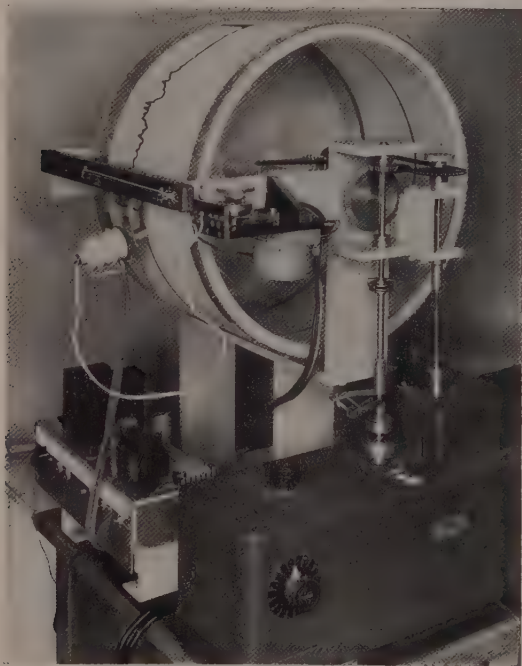


Abb. 2.

Stoff in den Lichtweg gebracht, so wird ohne weiteres dessen Absorptionsspektrum ohne störende Absorptionsbanden und im richtigen Verhältnis registriert.

Die Korrekturkurve wird in einfacher Weise mittels einer Photozelle samt Beleuchtungsvorrichtung abgetastet. Die Beleuchtungsvorrichtung, wozu wir eine Autoglühbirne mit einem Mikroskopobjektiv ($40\times$) verwendeten, projiziert einen ganz kleinen Lichtfleck auf das Kurvenpapier. Die Photozelle ist an der Innenseite der Trommel so angeordnet, daß das durch das Papier hindurchtretende Licht von ihr aufgefangen wird.

Diese ganze Vorrichtung ist mit dem Schieber *11* starr verbunden, der auch den Potentiometerkontakt und Schreibstift trägt. Zur Umschaltung von Schreiben auf Abtasten der Korrekturkurve wird die Trommel um einen bestimmten Winkel, der an den Abstand zwischen Schreibstift und Abtastvorrichtung genau angepaßt ist, gedreht. Der Verstärker *10* ist so eingestellt, daß der Motor *3* den Schieber *11* in dem Sinne bewegt, daß auf die Photozelle ungefähr der halbe Lichtfleck fällt. Dreht sich also die Trommel *8*, so folgt der Schieber der Korrekturkurve mit einer Genauigkeit, die von der Größe des Lichtflecks abhängt.

Wie auf Abb. 2 ersichtlich, ist die Korrekturkurve an der einen Seite von Hand aus etwas verbreitert. Dadurch erreicht man, daß der Lichtfleck mit größerer Sicherheit an der richtigen Seite der Kurve bleibt.

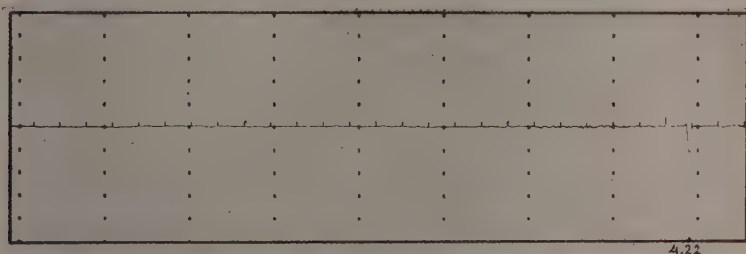


Abb. 3. Mit Memory-System erhaltene Bezugskurve.

Abb. 3 zeigt die so erhaltene Bezugskurve. Bei $4,22 \mu$ ist die Absorption der Kohlensäure zu sehen, die wir absichtlich mittels eines kleinen Kunstgriffs, wenn auch abgeschwächt, zwecks Orientierung behalten haben.

Ausdrücklich muß betont werden:

1. die große Einfachheit der Apparatur, die von jedem guten Mechaniker hergestellt werden kann;
2. die Tatsache, daß es sich hier um ein optisches System handelt, so daß an den Verstärker keine Anforderungen bezüglich Stabilität und Linearität gestellt werden;
3. die allgemeine Anwendbarkeit, die nicht auf Infrarotspektrophotometer beschränkt ist.

Zusammenfassung

Es wird eine einfache Apparatur beschrieben, die an ein Einzelstrahl-Spektrophotometer angebaut werden kann, wodurch man zu einer geradlinigen Bezugskurve kommt, aus der also die unerwünschten Absorptionsbanden von Wasserdampf und eventuell die eines Lösungsmittels eliminiert sind.

Summary.

A description is given of a simple apparatus which can be added to a single beam spectrophotometer. In this way, there results a linear reference curve from which have been eliminated the undesirable absorption bands of water vapor and if necessary of a solvent.

Résumé.

On décrit un dispositif simple que l'on ajoute à un spectrophotomètre à un seul rayon. Il en résulte une courbe de référence linéaire sur laquelle sont éliminées les bandes indésirables de la vapeur d'eau et, si nécessaire, les bandes de la vapeur du solvant.

Diskussion.

H. *Gillieson* (Abingdon): Wie verhält sich die quantitative Reproduzierbarkeit dieses abgeänderten Instrumentes im Vergleich zum Originalspektrometer?

H. *Rientsma*: Bei entsprechenden Lichtverhältnissen ist sie gut.

Istituto Superiore di Sanità, Rom.

Über eine Wasserstoffentladungsröhre mittelgroßer Leistung.

Von

G. Milazzo.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. November 1954.)

Seit einigen Jahren steht im chemischen Laboratorium des Istituto Superiore di Sanità eine Wasserstoffentladungsröhre als Lichtquelle für die UV-Absorptionsspektroskopie in Betrieb, die sich sehr bewährt hat. Im Vergleich mit den anderen, heute sehr verbreiteten Lampen, wie z. B. der Lampe des Beckman-Spektrophotometers, weist sie mehrere

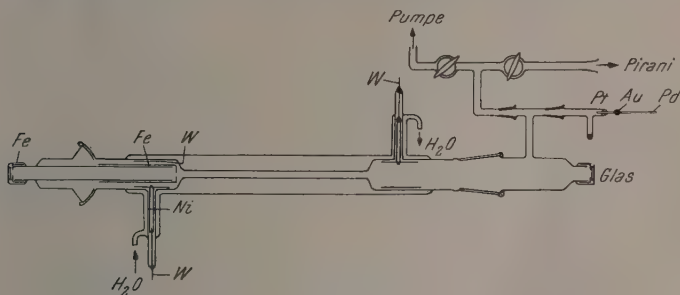


Abb. 1.

Vorteile auf, unter anderem ihre Einfachheit und vielleicht auch einen niederen Preis. Diese Lampe ist ganz aus Pyrexglas gebaut und vom sogenannten Hochspannungstypus. Über diesen sind in der Literatur mehrere Konstruktionen bekannt*.

* Die diesbezügliche Bibliographie wird hier absichtlich nicht wiedergegeben, weil sie für das Verständnis der Bau- und Arbeitsweise dieser Lampe nicht notwendig ist.

Wie aus der Zeichnung (Abb. 1) ersichtlich, ist die Lampe zerlegbar und besteht aus drei Teilen. Der mittlere Teil bildet die eigentliche Entladungsröhre. Diese besteht aus einer engeren Röhre von etwa 8 bis 10 mm Durchmesser und 25 cm Länge, mit zwei Erweiterungen von 40 mm Durchmesser an den Enden. Diese Erweiterungen enthalten die Elektroden, die aus Wolframblechzylindern bestehen, deren Achse mit der Achse der Entladungsröhre zusammenfällt.

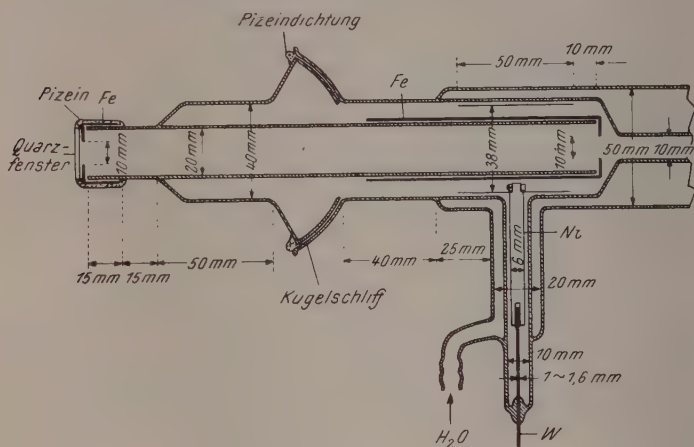


Abb. 2.

Senkrecht zur Zylinderachse, aber um 180° gegeneinander versetzt, sind die Stromzuführungen angebracht. Sie bestehen aus je einem Nickelstab, der mit einem im Glas vakuumdicht eingeschmolzenen Wolframdraht verbunden ist. Der gesamte Raum, in dem die Entladung stattfindet, ist in einen Glasmantel eingeschmolzen, der vom Kühlwasser durchflossen wird.

Die Anordnung der gekühlten Stromzuführungen — gegeneinander um 180° versetzt — wurde gewählt, um zu vermeiden, daß sich bei der normalerweise waagrechten Betriebslage der Lampe Luftblasen aus dem Kühlwasser an den höhergelegenen Stellen ansammeln und so eine Bruchgefahr bilden.

An einem Ende des mittleren Teiles (Abb. 2) ist ein großer Kugelschliff angeschmolzen, dessen Öffnung so groß ist, daß die Zylinderelektrode noch eingeführt werden kann. Der zweite Teil des Kugelschliffes ist mit einer Schutzröhre versehen, die sich innerhalb der Entladungsröhre bis zum inneren Ende der Zylinderelektrode erstreckt. Auf diese Weise wird ein durch die unvermeidliche Elektrodenzerstäubung verursachtes Undurchsichtigwerden des Quarzfensters vermieden. Diese

mit einer kleinen Wasserstoffflamme unter dem Röhrchen: der äußere heiße Mantel der Flamme bringt das Palladiumröhrchen zum Glühen, wodurch es für den im inneren Teil der Wasserstoffflamme noch enthaltenen molekularen Wasserstoff durchlässig wird. Der Ansatz mit dem Einfüllröhrchen trägt eine kleine Erweiterung zur Aufnahme eines Tropfens Quecksilber. Der Entladungsraum ist auf diese Weise dauernd mit Quecksilberdampf versehen und dessen kleine Menge (Hg-Dampfdruck in der Röhre etwa 10^{-3} Torr) genügt, um dem kontinuierlichen Wasserstoffspektrum einige Linien sehr genau bekannter Wellenlänge zu überlagern, wodurch sich sehr bequeme Bezugslinien für die Wellenlängenmessung ergeben. Will man nur das reine Wasserstoffkontinuum haben, so genügt es, den Quecksilbertropfen zu entfernen oder auszufrieren. Dies ist mit ein Grund, die Elektroden aus Wolfram und nicht aus Aluminium, wie sonst üblich, herzustellen.

Diese Lampe brennt mit einer Wasserstofffüllung, die gar nicht kritisch ist und deren Druck etwa 1,5 bis 2 Torr betragen kann. Die Brennspannung ist 1000 bis 1200 V und hängt vor allem vom Wasserstoffdruck und von der aufgenommenen Leistung ab. Diese wird direkt aus dem Sekundärkreis eines Umformers entnommen. Zum ruhigen Brennen gehört ein Ballastwiderstand im Primärkreis des Umformers von etwa 15 bis 25 Ω bei einer Netzspannung zwischen 150 und 220 V. Unter diesen Bedingungen kann die Röhre mit einer Stromstärke, die innerhalb der Grenzen von 0,2 bis 0,8 A nach Wunsch eingestellt werden kann, betrieben werden. Eine etwa gleichgroße Leistung geht im Ballastwiderstand verloren.

Diese Lampe liefert unter einer Leistungsaufnahme von etwa 400 VA (0,4 A bei 1000 V) ein Spektrum, das, auf gewöhnlichen unsensibilisierten photomechanischen Platten mit einem *Hilger*-Medium-Spektrographen mit 0,01 mm Spaltbreite photographiert, eine für Absorptionsmessungen genügende Schwärzung bis 2200 Å in 30 Sekunden liefert. (Mittlere Ebene der Lampe etwa 120 cm vom Spektrographenspalt entfernt, wobei diese mittlere Ebene auf dem Spalt fokussiert wird.) Um die gleiche Schwärzung unter denselben Bedingungen mit einer Niederspannungslampe zu erhalten, sind vier- bis zehnfach längere Expositionszeiten notwendig. Dieses günstige Ergebnis ist einesteils der größeren, von der Lampe aufgenommenen Leistung zuzuschreiben und zum anderen Teil durch die Tatsache zu erklären, daß für die Aufnahme des Spektrums eine bedeutend tiefere leuchtende Wasserstoffsäule ausgenützt wird.

Die Lampe brennt sehr ruhig und ist gegen Netzspannungsschwankungen ziemlich unempfindlich. Die Schwärzung mehrerer, nacheinander unter denselben Bedingungen, ohne jede Stabilisierung der Eingangsspannung aufgenommener Spektren ist praktisch konstant, so daß für

normale Messungen keine teure Stabilisierungseinrichtung notwendig ist. Dies ist vielleicht der Tatsache zuzuschreiben, daß die photographische Aufnahme eine gewisse endliche, wenn auch kleine Expositionszeit erfordert, so daß die kleinen momentanen Schwankungen ausgeglichen werden.

Aus dem Gesagten geht noch der letzte Vorteil dieser Lampe hervor, und zwar der, daß ihre Lebensdauer vom elektrischen und vom optischen Standpunkt aus unbegrenzt ist.

Die Abb. 4 gibt in natürlicher Größe einen Ausschnitt des mit einem Hilger-Medium-Spektrographen aufgenommenen Spektrums dieser Lampe mit überlagerten Quecksilberlinien wieder. Es ist klar zu erkennen, daß

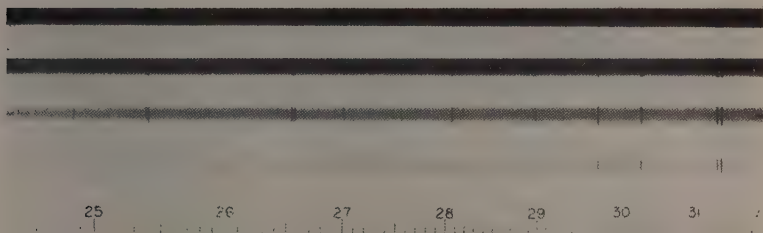


Abb. 4. Aufnahmebedingungen: Abstand Spalt—Mitte der Lampe: 115 cm; Mittlere Ebene der Lampe auf Spalt mit einem Achromat $f \approx 200$ mm abgebildet; Spaltbreite: 0,01 mm; H_2 -Druck: 1,8 Torr; Stromstärke 350 mA; Belichtungszeiten von oben nach unten in Sekunden: 60; 30; 10; 3.

die Intensitätsverteilung in einem breiten Wellenlängengebiet für Absorptionsuntersuchungen sehr günstig ist. Die Schwärzungsabnahme im kurzwelligeren Gebiet (im Bild nicht zu sehen) rührt viel mehr von der Absorption der dicken Quarzteile des Spektrographen her und weniger von einer Intensitätsabnahme im Emissionsspektrum der Lampe.

Zusammenfassung.

Eine besonders für die photographische Absorptionsspektroskopie geeignete Wasserstoffröhre wird beschrieben, die mit einer Leistung bis 1 KVA belastet werden kann. Die Röhre ist vom sogenannten Hochspannungstypus. Gegenüber den konventionellen Niederspannungsröhren (*Beckman* und ähnliche), die durch einen elektrischen Hilfskreis gezündet werden, weist sie folgende Vorteile auf:

1. eine vom elektrischen und optischen Standpunkt aus unbegrenzte Lebensdauer;
2. die Emission eines viel stärkeren Kontinuums, sei es, weil die aufgenommene Leistung größer ist, sei es, weil die Höhe der leuchtenden Wasserstoffsäule viel größer ist.

Diese Röhre ist aus Pyrexglas geblasen, hat ein oder zwei Quarzfenster, ist leicht zu zentrieren, kann vollständig zerlegt werden, und ist weiter dadurch charakterisiert, daß sie mit Wasserstoff, der Spuren eines anderen Gases oder Dampfes enthält, gefüllt werden kann, damit einige wenige Spektrallinien bekannter Wellenlänge gleichzeitig mit dem Wasserstoffkontinuum emittiert werden, die dem Kontinuum überlagert erscheinen und daher als Bezugslinien für die Wellenlängenmessungen des eigentlichen Absorptionsspektrums ausgenützt werden können.

Summary.

A description is given of a hydrogen tube which is especially suited for photographic absorption spectroscopy. It can be charged with an output up to 1 KVA. The tube is of the so-called high tension type. In comparison with the conventional low voltage tubes (*Beckman* and the like), which must be ignited by an electrical auxiliary circuit, it offers the following advantages: 1. a life that is unlimited from the electrical and optical standpoint; 2. the emission of a much stronger continuum, possibly because the absorbed efficiency is greater, or because the height of the luminous hydrogen column is much greater.

The tube is blown from Pyrex glass, but it has one or two quartz windows; it is easily centered; it can be completely disassembled. It is further characterized by being able to be filled with hydrogen containing traces of another gas or vapor, so that several spectral lines of known wave length can be emitted along with the hydrogen continuum, which appear to be superimposed on the continuum and therefore can be employed as reference lines for the measurements of the wave lengths of the real absorption spectrum.

Résumé.

On décrit un tube à hydrogène particulièrement adapté à la spectroscopie d'absorption avec enregistrement photographique. Il supporte jusqu'à 1 KVA. Ce tube est du type dit à haute tension. Par comparaison avec un tube à bas voltage (*Beckman* ou tubes semblables) alimentés par un circuit électrique auxiliaire, il présente les avantages suivants:

1^o durée illimitée aussi bien au point de vue électrique qu'au point de vue optique,

2^o émission d'un continuum plus intense, possible en raison de l'efficiencia plus grande ou d'une plus grande longueur de la colonne lumineuse d'hydrogène.

Le tube est formé de verre Pyrex, mais porte une ou deux fenêtres en quartz; le centrage est aisé; il est entièrement démontable. En outre, on peut le remplir avec de l'hydrogène contenant une trace de gaz ou de vapeur; plusieurs raies spectrales de longueurs d'onde connues sont ainsi émises, superposées au fond continu; on les emploie comme raies de référence pour les mesures de longueurs d'onde dans le spectre d'absorption.

Diskussion.

H. Pestemer (Leverkusen): *Kortüm* hat in ähnlich konstruierten Lampen, die aber nicht zerlegbar sind, eine Blende eingebaut, um die Lichtquelle mehr punktförmig zu machen. Dadurch kann man viel gewinnen, weil man

natürlich eine solche Körperleuchte, wie es Ihre Röhre ist, viel schlechter abbilden kann als eine mehr punktförmige.

H. *Milazzo*: Ich habe keine Schwierigkeiten bei der Abbildung gehabt, denn durch das Anbringen der zwei vorderen Blenden bekommt man ein fast paralleles Lichtbündel, das mit einfachen Mitteln auf den Spalt fokussiert werden kann. Man hat immer die Möglichkeit, die ganze strahlende Länge abzubilden und das ist ein großer Vorteil für die Lichtausbeute.

H. *Wieland* (Zürich): Die Bemerkung von Herrn *Pestemer* ist sehr wichtig. Für bestimmte photometrische Abbildungen kommt es unter Umständen darauf an, daß man einen Lichtpunkt, aber nicht eine Lichtlänge hat. Eine solche Lampe gibt es. Ich glaube, sie ist zusammen mit *Kortüm* von *Almasy* entwickelt worden. Können Sie mir noch die Gesamtlänge Ihrer Lampe sagen?

H. *Milazzo*: Sie meinen die punktförmige Lampe mit dem Keramikteil? Die ist viel lichtschwächer. Meine Lampe hat eine Entladungskapillare von zirka 22 cm, die Gesamtlänge ist zirka 40 cm.

H. *van Calker* (Münster): Wie groß ist die Lichtstärke und die Leuchtdichte?

H. *Milazzo*: Ich habe beides nicht gemessen. Ich verwende die Lampe für direkte Absorptionsmessungen bei der photographischen Methode und nicht zur Untersuchung von Lichtquellen.

H. *van Calker*: Interessant wäre ein Vergleich mit den Xenonhöchstdrucklampen, die auch ein kontinuierliches Spektrum geben. Ich glaube aber, daß es sehr auf das Alter der Lampe ankommt. Bei einer neuen Lampe kommt man sehr weit im UV hinunter. Aber für Ihre Zwecke ist sicher die Wasserstofflampe überlegen.

H. *Wieland*: Ich kann genau zahlenmäßig bestätigen, daß oberhalb 2500 Å die Xenonlampe heller brennt, darunter sinkt ihre Leistung rasch ab. Ich habe einmal ältere und einmal neuere Xenonlampen genommen, da ist kein großer Unterschied. Aber oberhalb von 2500 Å, vor allem oberhalb 3000 Å ist sie weit heller. Im sichtbaren Gebiet zeigt das Spektrum ziemlich viel Struktur.

H. *Eichhoff* (Mainz): Wie verhält sich ungefähr die Intensität des Kontinuums im UV im Vergleich zu der quasipunktförmigen Lampe nach *Kortüm-Almasy*?

H. *Milazzo*: Das kann ich nicht sagen, weil diese Lampe in letzter Zeit von der Fa. Hilger in geschlossener Form geliefert wird. Man weiß daher nicht, welcher Druck im Inneren vorhanden ist, und das ist einer der für die Lichtstärke ausschlaggebenden Punkte. Die Stromstärke ist schwer zu bestimmen, so daß im Vergleich etwas Willkürliches läge; aber man kann sich ein Bild davon machen, wenn man sich überlegt, daß in unserer Lampe die leuchtende Säule vollständig und in der quasipunktförmigen nur eine so kurze leuchtende Säule ausgenützt wird.

H. *van Calker*: Diese Lampe stellt einen Volumstrahler dar. Wenn Sie Absorptionsaufnahmen machen, müssen Sie eigentlich, um optisch ganz korrekt zu sein, diesen Volumstrahler in die Küvette — die dann auch wieder als Volumstrahler wirkt — abbilden und dann diese wieder ins Kollimatorrohr. Ich kann mir vorstellen, daß dies dadurch schwierig wird, daß die beiden Blenden gleichen Durchmesser haben.

H. *Milazzo*: Diese Art der Abbildung des Volumstrahlers durch die Absorptionsküvette und weiter in den Spektrographen wäre nicht möglich, wenn man die Lampe voll ausnützen würde. Wenn ich schon mit einer

Minute auskomme, hat es keinen Zweck, wenn ich auf $\frac{3}{4}$ Minuten kommen will. Dazu brauche ich zwei Achromate, die die Justierung unnötigerweise komplizieren würden. Daher wird einfach ein paralleles Lichtbündel auf den Spektrographen projiziert.

H. Pestemer: Im J. Opt. Soc. Amer. ist eine Lampe beschrieben, die im Prinzip dieselbe Glühkathodenblendenlampe ist wie in den Geräten von Hilger, Beckman und Unicam, aber wassergekühlt und mit zehnfacher Leistung. Ist Ihnen diese näher bekannt?

H. Milazzo: Ja. Sie ist erheblich größer. Eigene Erfahrungen habe ich aber damit noch nicht.

H. Höfert (Oberkochen): Ganz indiskutabel ist die Verwendung der kleinen Lampe mit Glühkathoden zu photographischen Zwecken nicht. Wir haben mit einer Lampe vom Typ Beckman Versuche mit einem mittleren Quarzspektrographen gemacht und bekamen bei einer Belichtungszeit von zirka 1 Minute eine Schwärzung von 1.

H. Milazzo: Es kommt darauf an, wie weit die Lampe vom Spalt entfernt ist. Ich verwende eine Absorptionsküvette von 50 cm Länge, so daß mit der ganzen optischen Einrichtung die Lampe zirka 1 m weit entfernt steht.

H. Höfert: Das ist ja nur eine Frage der Abbildung, ob man den Lichtstrom aus der Lampe zur Gänze in den Spektrographen hineinbekommt.

Research Dept., British Nylon Spinners Ltd., England.

The Interactions and Structure of the —CONH— Group in Amides and Polyamides.

By

C. G. Cannon.

With 9 Figures.

(Received November 17, 1954.)

Introduction.

Intermolecular forces play an important part in determining the properties of polymers. In those used for synthetic fibres the interchain forces will control the packing in crystalline regions and contribute to elastic and plastic behaviour, melting point, and so on. The interactions of polar groups of the polymer with other molecules are important in swelling, solution, and dyeing processes.

The sensitivity of the infra-red frequencies of specific bonds or groups of a molecule to both intra- and inter-molecular environment provides a method of studying such intermolecular interactions. With simple molecules the changes of spectrum with physical state, crystal $\rightarrow$ liquid $\rightarrow$ solution $\rightarrow$ vapour, can be examined. Polyamides are extremely difficult to study in this way because they are only soluble in highly polar solvents with very intense infra-red absorption, and only a partially crystalline $\rightarrow$ amorphous transition can be observed by melting, or by introducing substituents along the chain which sterically hinder crystallisation. The examination of the infra-red spectra of polyamides has been briefly reported^{1, 2}. To obtain further data a detailed study has been made of the simple secondary amide N-ethyl acetamide ($\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$), which in the liquid state at room temperature exhibits frequencies due to the —CONH— group almost identical to those of polyamides. The electronic structure (i. e. bonding orbitals etc.) of the CONH group has been more precisely determined by comparison with the COOH group, and the interaction mechanism of the CONH group has been identified.

The work has been carried out with a single beam spectrometer (Perkin Elmer 12 C) with an LiF prism and equipped with the exponential slit drive mechanism already described³. The spectrometer was operated in a temperature controlled room (23° C) and the frequencies in the 3000 cm^{-1} region were reproducible to $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ and in the 1600 cm^{-1} region to $\pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$.

For comparison with the spectra shown later, the short wave absorption spectrum of a thin film of nylon 6.6 is given in Fig. 1.

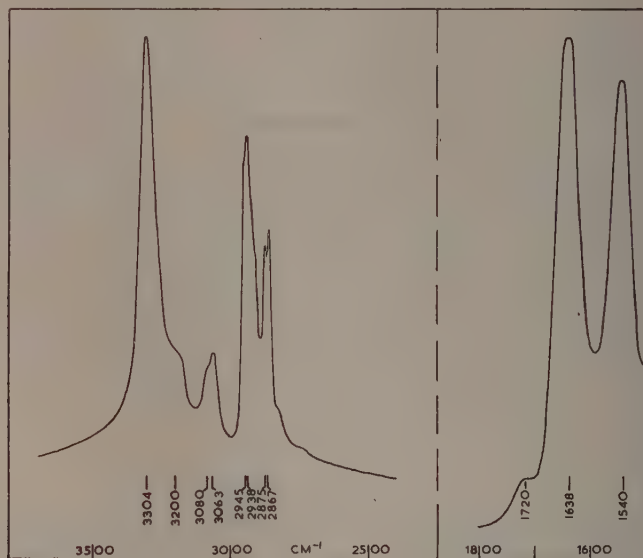


Fig. 1. Spectrum of Nylon 6.6.

Interactions of N-ethyl Acetamide.

Self association (in CCl₄).

The spectra of N-ethyl acetamide at a series of concentrations in CCl₄ are shown in Fig. 2.

The dissociation on dilution in carbon tetrachloride can be seen by the increasing intensity of the free NH band at 3461 cm⁻¹. The total frequency shifts between the pure liquid and the 0.002-molar solution are given in the table ($\Delta\nu$).

The associated NH frequency at 3289 cm⁻¹ in the pure liquid, shifts to higher frequencies continuously on dilution. This suggests that in the liquid the association is polymeric and that the dissociation process on dilution is a depolymerisation. This effect is in contrast to the dissociation of the simple acids where the «dimer» OH frequency is constant independent of concentration.

The residual small band at 3355 cm⁻¹ is probably the first overtone of the C=O frequency at 1685 cm⁻¹.

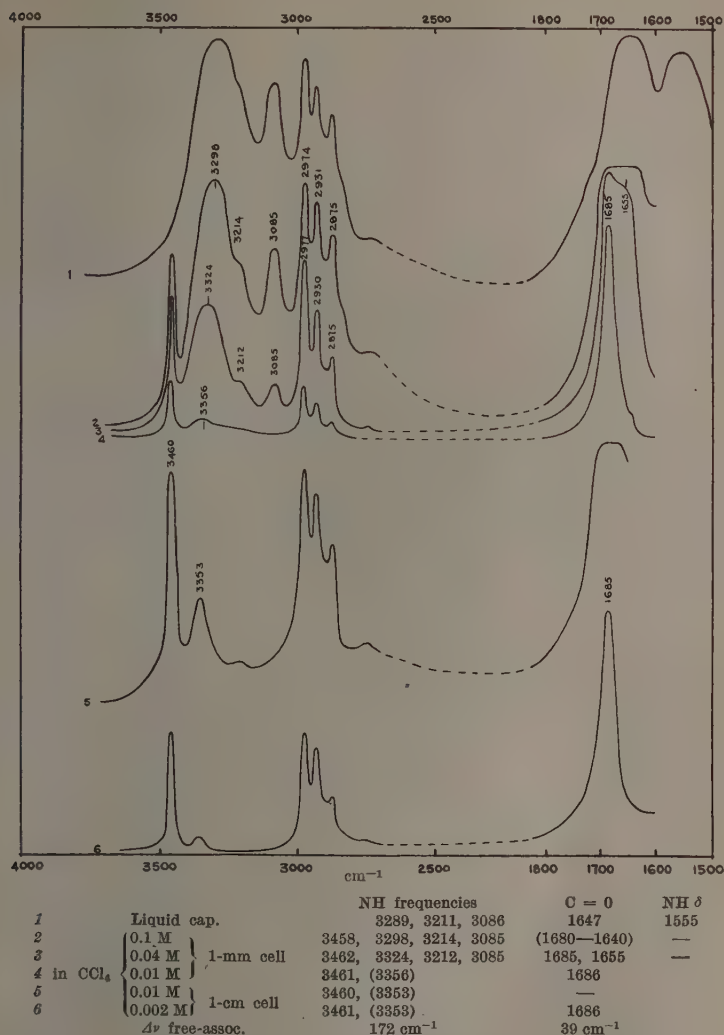


Fig. 2. N-ethyl acetamide association.

N-ethyl acetamide + acetone interaction (in CCl₄ solution).

The system was studied in solution in carbon tetrachloride the amide concentration being chosen to ensure complete or near complete self dissociation i. e. all or most amide molecules free to interact with added

acetone molecules. At an amide strength of 0.002-molar little or no interaction could be detected with acetone up to a molar ratio of 12 to 1 (acetone : amide). Unfortunately, the first overtone of the acetone C=O frequency (1718 cm^{-1}) occurs at 3420 cm^{-1} close to the free NH band at 3461 cm^{-1} and overlapping the region where an associated NH band might occur. At a higher amide concentration, 0.01-molar, careful subtraction of absorption due to acetone showed a new NH band appearing at 3400 cm^{-1} . At a molar excess of acetone of 40 : 1 the free and associated NH bands were of equal intensity and a molar excess of 80 : 1 was required to ensure complete interaction of the amide NH bonds with acetone. At this acetone concentration the carbonyl band blacked out and no shift could be measured.

$\Delta\nu$ NH with acetone 61 cm^{-1} .

N-ethyl acetamide + ethyl acetate interaction (in CCl_4 solution).

Overlap of the ester C=O first overtone at 3463 cm^{-1} with the free NH band requires careful subtraction of spectra to record the effects of the interaction. At an amide strength of 0.02-molar an excess of ester of 150 : 1 was required to ensure complete interaction of the amide NH bonds and the new NH frequency appeared at 3415 cm^{-1} .

$\Delta\nu$ NH with ethyl acetate 46 cm^{-1} .

N-ethyl acetamide + phenol interaction (in CCl_4 solution).

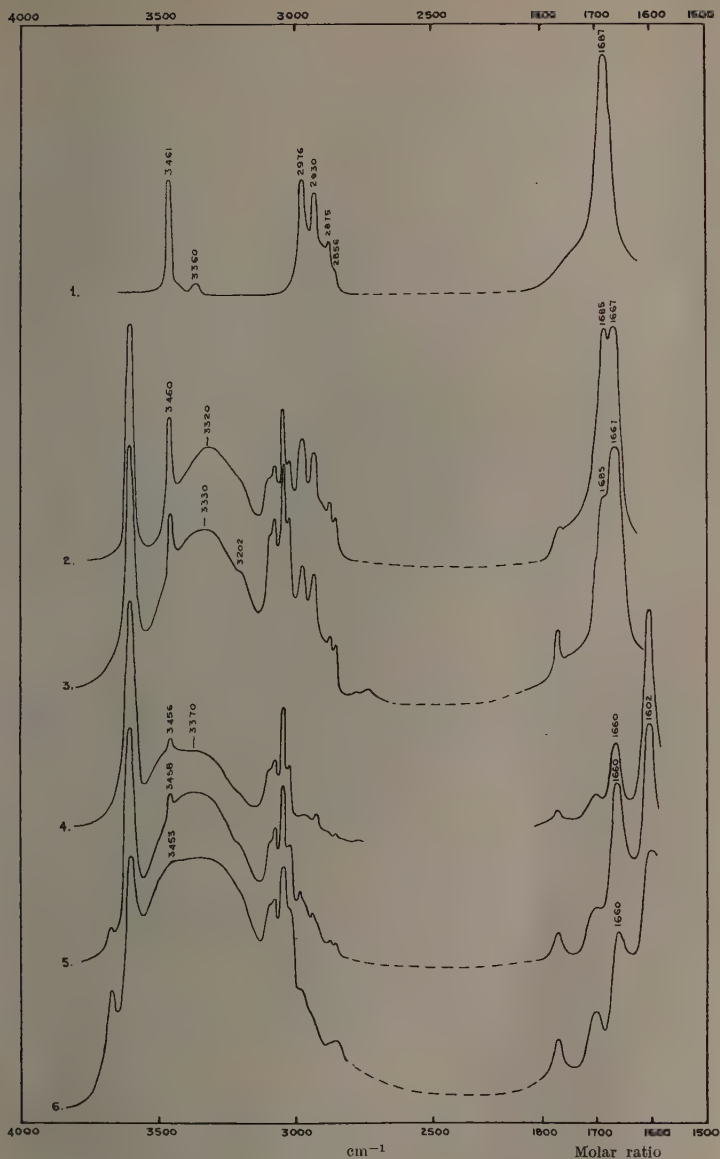
The spectra recorded of this system are shown in Fig. 3.

The self association of phenol molecules at the concentrations studied make the molar ratios a qualitative guide only. However, at the highest strength used the free OH at 3605 cm^{-1} can be clearly seen and free phenol molecules were clearly available for association with the amide present. The self association of phenol by hydrogen bonding, in carbon tetrachloride, gives OH bands at 3475 cm^{-1} (dimer) and 3306 cm^{-1} (polymer).

The spectra show that the principal interaction between the amide and phenol molecules involves the amide C=O bond whose frequency on association shifts to 1667 cm^{-1} (spectrum 2). At the same time a new broad band typical of hydrogen bonded OH groups appears near 3320 cm^{-1} .

The association of the amide C=O with the phenol is almost complete at a molar ratio of 8 : 1 (spectrum 3) but the free NH frequency persists at 3460 cm^{-1} right up to a molar excess of phenol of 20 : 1. Above this concentration the phenol OH band completely blacks out this region of the spectrum, but clearly the amide NH does not readily interact with the OH group of phenol, either by the NH associating with the phenol oxygen or the phenol OH with the amide nitrogen.

$\Delta\nu$ C=O with phenol 18 cm^{-1} ; $\Delta\nu$ OH = 285 cm^{-1} .



1	0.002 M amide		1-cm cell	—
2	0.002 M amide + 0.005 M phenol		1-cm cell	2.5:1
3	0.002 M amide + 0.016 M phenol		1-cm cell	8:1
4	0.002 M amide + 0.048 M phenol		1-mm cell	18:1
5	0.01 M amide + 0.11 M phenol		1-mm cell	10:1
6	0.01 M amide + 0.21 M phenol		1-mm cell	20:1

Fig. 3 N-ethyl acetamide + phenol interaction.

N-ethyl-acetamide + formic acid interaction (in CCl_4 solution).

Spectra illustrating the interactions of this system are shown in Fig. 4.

The molar ratios are only a qualitative guide because of the strong association of the acid, but the free OH band at 3512 cm^{-1} and the free acid C=O band at 1752 cm^{-1} shows that free acid molecules were always available for association with the amide molecules. The band at 1647 cm^{-1} must clearly be assigned to amide C=O bonds associated with formic acid and the shoulder resolved at 3280 cm^{-1} may be due to the acid OH hydrogen bonded to the amide C=O. In all the spectra the free NH band persists strongly which suggests that the NH does not readily associate with the acid C=O or OH bonds. The shoulder at 3350 cm^{-1} varies in intensity with concentration, in step with the free NH at 3461 cm^{-1} and is probably the weak band assigned to the amide C=O first overtone (see page 558). A very weak new band appears at 1708 cm^{-1} . Since this is a lower frequency than the strongly hydrogen bonded acid C=O (from associated acid dimers) it most probably arises from the amide molecule and its assignment will be discussed later (see page 565).

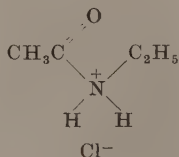
$\Delta\nu$ C=O with formic acid 39 cm^{-1} ; $\Delta\nu$ OH 232 cm^{-1} ?

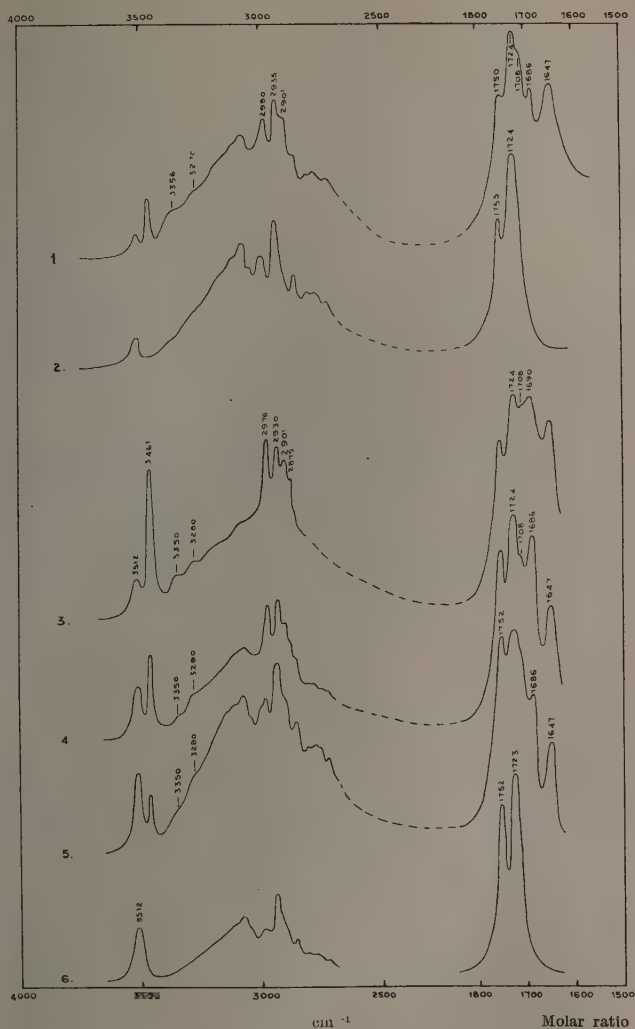
N-ethyl acetamide + anhydrous HCl (in CCl_4 solution).

To study this system anhydrous HCl was dissolved in carbon tetrachloride by bubbling the gas through the dry solvent. The strength of solutions were determined by titration immediately before the mixtures were made up whose spectra are given in Fig. 5.

The most striking feature of this series of spectra is the development of the very broad absorption, with a trace of complex fine structure resolved, centred around 3100 cm^{-1} . At the same time the free amide NH band at 3461 cm^{-1} almost disappears when equimolar quantities of amide and HCl are present (spectrum 5). Comparison of spectra 3 and 4 shows that on diluting the 1 : 2 molar mixture the broad band decreases in intensity relative to the amide CH_2 , CH_3 bands at 2977 , 2933 , and 2875 cm^{-1} while the free NH band strengthens.

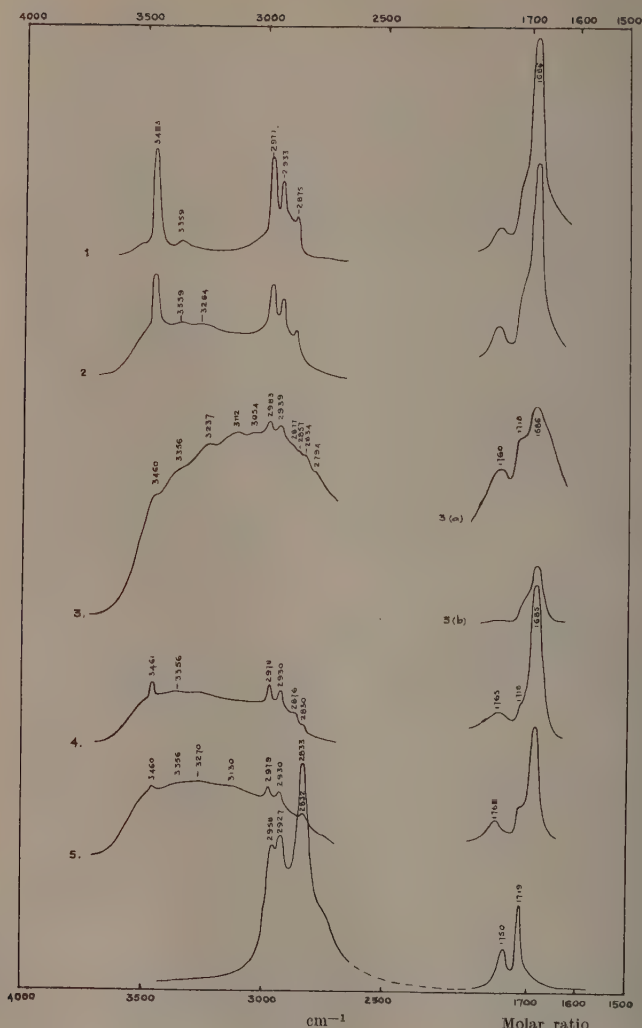
These facts and the general appearance of the spectra suggest very strongly that a hydrochloride is formed, the amide nitrogen accepting a proton from the HCl.





			Molar ratio acid: amide
1	0.013 M amide + 0.026 M acid.....	1-mm cell	2:1
2	0.026 M acid.....	1-mm cell	—
3	0.005 M amide + 0.0025 M acid.....	1-cm cell	1:2
4	0.002 M amide + 0.002 M acid.....	1-cm cell	1:1
5	0.001 M amide + 0.005 M acid.....	1-cm cell	5:1
6	0.0025 M acid.....	1-cm cell	—

Fig. 4. N-ethyl acetamide + formic acid interaction.



			Molar ratio acid: amide
1	0.0054 M amide + 0.00027 M HCl	1-cm cell	1:20
2	0.0054 M amide + 0.0071 M HCl	1-cm cell	1:5
3	0.0054 M amide + 0.0025 M HCl	(a) 1-cm cell	1:2
		(b) 1-mm cell	
4	0.001 M amide + 0.0005 M HCl	1-cm cell	1:2
5	0.002 M amide + 0.002 M HCl	1-cm cell	1:1
	Lowest spectrum: — 0.022 M HCl	1-cm cell	—

Fig. 5. N-ethyl acetamide + HCl interaction.

At the same time a shoulder develops at 1718 cm^{-1} on the side of the free amide C=O band at 1686 cm^{-1} .

A strong solution of hydrogen chloride in carbon tetrachloride showed weak bands at 1750 and 1719 cm^{-1} which overlap this new shoulder but a comparison of spectra 3b and 4 suggest that the shoulder weakens relative to the free C=O band on dilution. The absorption at 1718 cm^{-1} is therefore due in part to the amide hydrochloride C=O bond and its proximity to the covalent carbonyl frequency of ketones near 1720 cm^{-1} is significant.

Schauenstein⁴ has found that amide hydrochlorides have an ultra-violet absorption band in the region 2.700 to 3.000 A. U. close to the normal ketone band (e. g. acetone 2790 A. U.) whereas the normal amides do not absorb in this region. This confirms the assignment above of the 1718 cm^{-1} absorption to the hydrochloride carbonyl group.

Nylon 6.6 in m-cresol solution.

For comparison with the interactions of the simple secondary amide described previously, the spectra of polyhexamethylene adipamide (nylon 6.6) in m-cresol are shown in Fig. 6.

The CONH group absorption bands in the solid nylon film are as follows:

Main N—H stretching frequency 3303 cm^{-1} .

Subsidiary N—H frequencies 3200 , 3080 , 3063 cm^{-1} .

C=O stretching frequency 1638 cm^{-1} .

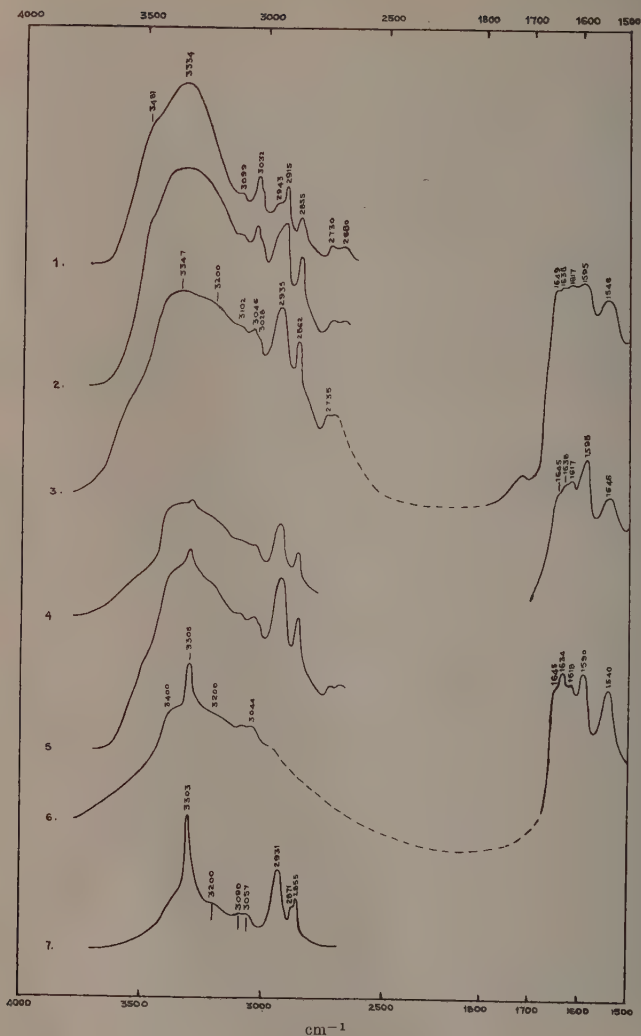
N—H in plane deformation (combined with OCN mode?) 1540 cm^{-1} .

The m-cresol has absorption bands at 1617 cm^{-1} and 1595 cm^{-1} .

The very strong hydrogen bonded OH band of the cresol at 3340 cm^{-1} unfortunately partly obscures the 3μ region at the lower nylon concentrations but the normal solid state NH frequencies can be clearly seen in spectra 4, 5 and 6, although the samples were all liquid solutions. A new absorption appears as a shoulder at 1645 cm^{-1} and it can be assigned to the amide C=O hydrogen bonded to the cresol OH group. As with the simple amide the NH bond does not appear to interact with the phenol at these concentrations.

Discussion of above results.

In all the interacting systems studied, the amide C=O readily interacts with proton donating molecules to form a hydrogen bond, but the NH bond and the nitrogen atom of the amide group appear to be relatively inert, neither readily donating nor accepting protons by hydrogen bonding. When the hydrochloride was formed with anhydrous hydrogen chloride the amide C=O band shifted to a higher frequency close to that of



- | | | |
|---|------------------------------|--------|
| 1 | m-cresol..... | — cap. |
| 2 | 10% nylon solution | — cap. |
| 3 | 1:4 molar nylon/cresol | — cap. |
| 4 | ↓ concentration increased | — cap. |
| 5 | by evaporation | — cap. |
| 6 | ↓ | — cap. |
| 7 | 6.6 nylon solid film | |

Fig. 6. Nylon 6.6 and m-cresol interaction.

covalent carbonyl group. These facts support the view that the polarity of the amide group is due to delocalisation of the lone pair electrons of the nitrogen atom. *Pauling*⁵ suggests a contribution to the structure from the ionic form $\text{—O—C}=\overset{+}{\text{N}}\text{—H}$.

The partial removal of the lone pair electrons from the nitrogen atom explains its lack of proton accepting power relative to the oxygen atom. When the hydrochloride is formed the proton-nitrogen bond must be formed by the lone pair of electrons and since they are now localised the carbonyl bond would become more covalent as the frequency shift shows.

An assignment of the new absorption band observed at 1708 cm^{-1} when the amide interacts with formic acid can now be suggested. It is possibly due to the amide nitrogen accepting free protons from the trace of ionised acid present. Then, as with the hydrochloride, the nitrogen lone pair is localised and the amide $\text{C}=\text{O}$ frequency rises to close to the covalent value. In support of this suggestion work in the B. N. S. laboratories⁶ has shown that polyamides can behave as polyelectrolytes in formic acid solution, presumably by accepting protons at sites along the polymer chains.

To study the interactions of the N—H bond in more detail it will be necessary to use deuterated hydroxy compounds to avoid the spectral overlap at 3μ . The rate of deuteration of the amide by exchange should also provide more information on the structure of the amide group. From the present work we can certainly conclude that the $\text{C}=\text{O}$ bond interacts more readily and is more polar than the N—H bond.

Comparison of the —CONH— group and the —COOH group.

Effect of dielectric constant of the solvent.

A series of simple amides and acids have been studied in carbon tetrachloride and chloroform solutions and in mixtures of these solvents. Some frequencies of the free molecules shift continuously with composition of the mixed solvent which shows that the effects are due to the change in the dielectric constant of the medium (CCl_4 $\epsilon = 2.24$; CHCl_3 $\epsilon = 4.64$). The magnitudes of the frequency shifts observed must be related to the polarity and polarisability of the bonds concerned. No evidence was found to support the suggestion, often put forward⁷, that chloroform forms a hydrogen bond with a strong proton acceptor. Were this so, over some concentration range two absorption bands would normally be expected from the proton accepting bond (e.g. $\text{C}=\text{O}$), the free frequency, and the associated frequency when bonded to a chloroform molecule. Such doubling has not been detected.

Table 1. Frequencies of acetamide in $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$.

Sample	Solvent		NH frequencies cm^{-1}			C=O frequencies cm^{-1}	
	CCl_4 %	CHCl_3 %	(3400 shoulder)			Free	Associated
			asym.	sym.			
Solid (molten film 50° C)	—	—			3340 3198		1670
0.005% w/v, 1-cm cell	99.5	0.5	3540	3422		1714.6	1689.8
0.02%, 1-cm cell	98	2	3541	3422		1713.7	1689.8
0.05%, 1-cm cell	95	5	3541	3422	3505, and complex of four broad band	1711.2	1688.6 (1680)
0.1%, 1-mm cell	96	4	3541	3422		1711.2	1689.6 (1680)
	80	20	3537	3419		1705.3	1682.7
	60	40	3536	3417		1704.5	1678.8
	40	60	3534	3416	centred at 3300	1702.8	1677
	20	80	3533	3414		1702.4	1677
	—	100	3531	3412		1702.8	1676.9
$\nu \text{ CCl}_4\text{—CHCl}_3$			10	10	?	11.8	12.9

Acetamide ($\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}_2$).

The observations are given in Table 1.

The acetamide was insoluble in carbon tetrachloride alone but a very weak solution was obtained in CCl_4 containing 0.5% CHCl_3 . The anti-symmetrical and symmetrical modes of the NH_2 group in free molecules shift in frequency at the same rate. As might be expected from the insolubility in CCl_4 at low chloroform concentrations in the mixed solvent more acetamide molecules were associated than in the higher chloroform concentrations as judged by the relative intensities of the free and associated bands. This again shows that chloroform does not hydrogen bond to the amide but only dielectric constant changes are involved. As Davies and Hallam⁸ found, the associated frequencies may be complicated by a monomer $\rightleftharpoons$ dimer $\rightleftharpoons$ trimer equilibrium, and in the 96%/4% and 95%/5% mixed solvents three C=O bands were resolved. The C=O band of the associated molecules shifts in frequency however as the solvent mixture is varied.

Table 2. Frequencies of N-ethyl acetamide in $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$.

Sample	Solvent		NH frequencies cm^{-1}		C=O frequencies cm^{-1}	
	CCl_4 %	CHCl_3 %	Free	Associated	Free	Associated
Liquid	—	—		3289, 3211, 3086		1647
0.5% v/v	100	—	3462	3310	1685	1654
0.4% v/v			3462	3324	1685	1655
0.3% v/v			3463	3355*	1686.5	1662
0.1% v/v, 1-mm cell ...	100	—	3461.5	(3355 v. weak)	1686.6	—
	80	20	3460	—	1678.8	—
	60	40	3458	—	1673.2	—
	40	60	3457	—	1668.1	—
	20	80	3456	—	1666.9	—
	—	100	3454	—	1665.4	—
0.5% v/v	100	100	3454	(3350 v. weak)	1666	(1647 v. weak)
1.0% v/v			3454	(3340 v. weak)	1665	(1638 v. weak)
0.5% v/v	50	50	3456	(3355 v. weak)	1670	(1645 v. weak)
1.0% v/v			3456	3340	1669	1647
$\delta \nu$ CCl_4 — CHCl_3			7.5 (0.1% v/v)	(? c. 5 to 10)	21.2 (0.1% v/v)	(c. 10 to 15) (0.3% v/v—1.0% v/v)

* (N. B. 2 ν C=O is at 3353 cm^{-1} .)

If the mode of association (i. e. dimer or trimer) is the same in 99.5% CCl_4 as in CHCl_3 then the shift of the association band is slightly greater than the "free" band. Even if there is some dimer $\rightleftharpoons$ trimer transition there are still gradual frequency shifts with varying solvent composition.

N-ethyl acetamide ($\text{CH}_3 \cdot \text{CONH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$).

The experimental results for *N*-ethyl acetamide in CCl_4 , CHCl_3 , and the mixed solvents are collected in Table 2. The frequency shifts of the NH and C=O bands of the free molecules are unambiguous. The associated molecules show a shift in frequency with concentration (see page 557) so that it is not possible to assign an exact shift in frequency on changing from carbon tetrachloride to chloroform. Furthermore the fairly weak NH association band near 3350 cm^{-1} overlaps the first overtone of the C=O stretching frequency and its exact frequency cannot be determined. Also in the more polar chloroform the degree of association is much lower than in carbon tetrachloride for a given solute concentration. Despite these difficulties it is clear from the results given in Table 2 that the NH and C=O frequencies of the associated molecules are affected by the solvent medium and approximate estimates of the shifts are included.

NN-diethyl acetamide [$\text{CH}_3\text{CON} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2$].

The *N* disubstituted acetamide, although incapable of associating by hydrogen bonding, nevertheless shows C=O frequency shifts both on dilution in CCl_4 and with change in composition of the mixed solvent. The results are given in Table 3. Only a single C=O frequency was

Table 3. Frequencies of *NN*-diethyl acetamide in $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$.

Sample	Solvent		C=O frequencies cm^{-1}
	$\text{CCl}_4\%$	$\text{CHCl}_3\%$	
Liquid, cap.	—	—	1639.3
10% v/v, cap.	100	—	1645.5
1%, 100- μ cell.	100	—	1649.8
0.1%, 1-mm cell.	100	—	1652.2
0.01%, 1-cm cell.	100	—	1652.2
			} $\Delta\nu$ 12.9
0.1%, 1-mm cell.	100	—	1652.2
	80	20	1637.4
	60	40	1633.1
	40	60	1629.8
	20	80	1628.4
	—	100	1627.3
$\delta\nu$ CCl_4 — CHCl_3			24.9

observed under all conditions so there can be no specific association of the amide molecules into dimer or polymer aggregates, and the shift in frequency on dilution must be due to the change in dielectric constant of the medium. (CCl_4 $\epsilon = 2.24$; $\text{CH}_3\text{CON} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $\epsilon = 55.0$).

Dimethyl formamide has also been examined and showed an analogous shift of $\text{C}=\text{O}$ frequency on dilution in carbon tetrachloride from 1677 cm^{-1} in the pure liquid to 1689 cm^{-1} at 0.01% in CCl_4 ($\Delta\nu = 12\text{ cm}^{-1}$).

Formic acid (HCOOH).

The OH and $\text{C}=\text{O}$ frequencies of the unassociated molecules and the dimer associated $\text{C}=\text{O}$ frequencies are given in Table 4. Shifts in frequencies are again found and even the dimer $\text{C}=\text{O}$ band shows a slight but significant displacement.

Table 4. Frequencies of formic acid in $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$.

Sample	Solvent		OH frequencies cm^{-1}	C=O frequencies cm^{-1}	
	$\text{CCl}_4\%$	$\text{CHCl}_3\%$		Free	Dimer
0.1% v/v, 1-mm cell..	100	—	3516	1751.8	1724.0
	80	20	3510	1748.6	1723.1
	60	40	3507	1747.8	1723.1
	40	60	3505	1746.0	1722.7
	20	80	3500	1743.4	1722.2
	—	100	3498	1741.6	1722.2
$\delta\nu$ CCl_4 — CHCl_3			18	10.2	1.8

Acetic acid (CH_3COOH).

Results similar to formic acid were found for acetic acid and are given in Table 5, both for dilution in CCl_4 and in the mixed solvents.

Table 5. Frequencies of acetic acid in $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$.

Sample	Solvent		OH frequencies cm^{-1}	C=O frequencies cm^{-1}	
	$\text{CCl}_4\%$	$\text{CHCl}_3\%$		Free	Dimer
Liquid, cap.	—	—	(3400–2530) v. broad	—	1715
10%, cap.	100	—	(3400–2530) v. broad	—	1715
1%, 100- μ cell ...	100	—	3534 (3400–2530)	1764	1714.8
0.1%, 1-mm cell .	100	—	3536 (3400–2530)	1768.8	1714.1
0.01%, 1-cm cell .	100	—	3536 (3400–2530)	1768.8	1714.6
0.001%, 1-cm cell	100	—	3536	1768.8	($\sim$ 1715 v. w.)
$\Delta\nu$ free-assoc.			~ 600	54.2	

(Continuation of table 5.)

Sample	Solvent		OH frequencies cm^{-1}	C=O frequencies cm^{-1}	
	$\text{CCl}_4\%$	$\text{CHCl}_3\%$		Free	Dimer
0.1%, 1-mm cell.	100	—	3536	1768.8	1714.1
	80	20	3529	1762.4	1714.2
	60	40	3527	1759.6	1714.2
	40	60	3525	1758.2	1713
	20	80	3523	1757.3	1713.3
	—	100	3520	1756.4	1713.3
$\delta\nu \text{ CCl}_4\text{—CHCl}_3 \dots$			16	12.4	0.8

Discussion of results.

The frequency shifts of the unassociated molecules in $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ mixture are plotted in Fig. 7 and summarised in the table.

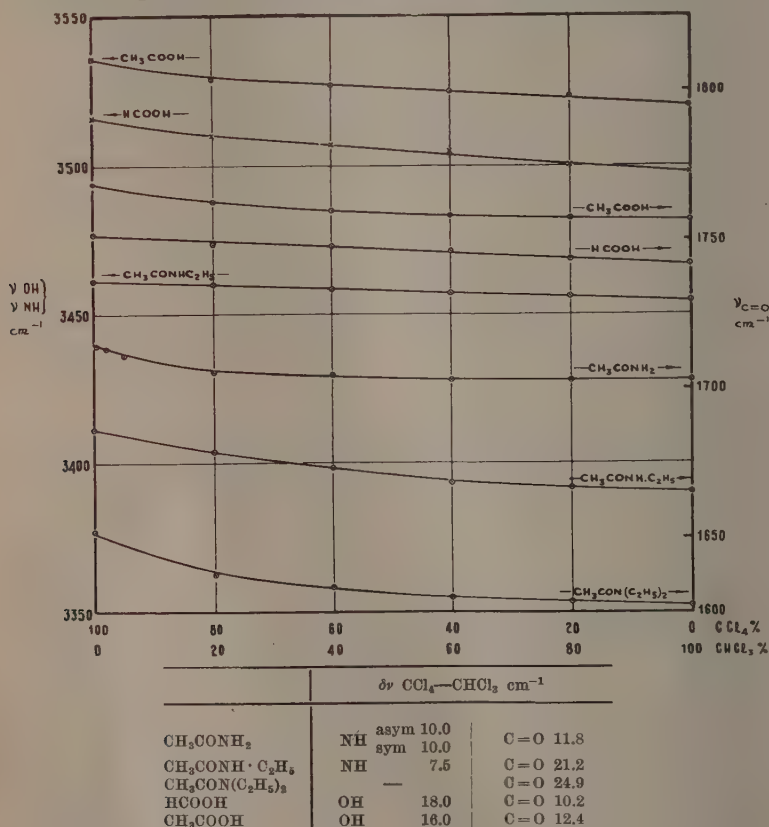


Fig. 7. Frequency shifts of unassociated molecules in $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ solvent mixtures.

It is interesting that the amide carbonyl shifts are very much larger than those of the acid C=O band, whereas the amide NH shift is smaller than the acid OH frequency shift. Clearly the amide C=O is a much more polar and polarisable bond than the acid C=O. The amide N—H bond, on the other hand, is much less polar than the acid O—H bond.

Alkyl substitution of the nitrogen reduces the frequency shift of the NH bond but progressively increases the shift of the C=O bond.

A comparison of the frequency shifts of the C=O band of associated amide and associated acid molecules is interesting.

	$\delta\nu$ CCl ₄ —CHCl ₃
Acetamide	12.9 cm ⁻¹
N-ethyl acetamide	10 to 15 cm ⁻¹
Formic acid	1.8 cm ⁻¹
Acetic acid.....	0.8 cm ⁻¹

The carbonyl frequency of the associated amides is affected by the change in dielectric constant of the medium to a far greater extent than the acids. This observation has a very important bearing on the identification of the interaction mechanism and is discussed later.

General discussion.

The previous investigation by the author of the infra-red spectra of nearly fifty different polyamides and copolyamides produced results which were very difficult to interpret in terms of hydrogen bonding between the —CONH— groups. For example, the main N—H absorption at 3300 cm⁻¹ was very sharp and very constant in frequency. It did not vary with degree of crystallinity, or in the presence of strong proton donor solvents. The carbonyl frequency was *lowered* on N-alkyl substitution of the polyamide, although the absence of hydrogen led one to expect the frequency to rise to a value close to that of an un-associated amide. Intramolecular effects due to various adjacent polar groups produced larger frequency shifts than change of intermolecular environment.

The results presented in this paper will be discussed with a view to determining the structure of the amide group and the interaction mechanism responsible for the association of amides, and to clarify the results for polyamides.

A detailed comparison will first be made of the amide and carboxyl groups of N-ethyl acetamide and acetic acid, the data for which is summarised in Fig. 8.

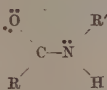
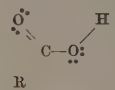
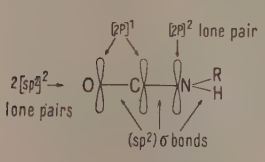
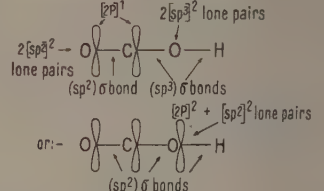
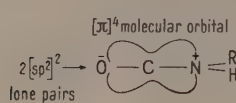
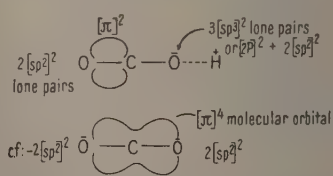
Amide group ($\text{CH}_3\text{CONH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$)		Carboxyl group (CH_3COOH)																			
 Planar-trans (except cyclic lactams)		 Planar-cis																			
																					
ν Free C=O 1686 cm^{-1} of Ketone 1730 cm^{-1} ν Free N—H 3462 cm^{-1} of NH_3 { 3450 cm^{-1} 3350 cm^{-1}		ν Free C=O 1769 cm^{-1} ν Free O—H 3536 cm^{-1} of H_2O 3650 cm^{-1} MeOH 3682 cm^{-1}																			
$\delta\nu$ $\text{CCl}_4\text{—CHCl}_3$ C=O 21.2 cm^{-1} N—H 7.5 cm^{-1}		C=O 12.4 cm^{-1} of ester C=O 10 cm^{-1} O—H 16.0 cm^{-1}																			
C=O 39 cm^{-1} $\Delta\nu$ free-assoc. N—H 172 cm^{-1} (sharp)		C=O 54 cm^{-1} O—H 600 cm^{-1} (broad)																			
<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Free</th> <th>Associated</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Bond C=O</td> <td>1.21 A. U.</td> <td>1.23 A. U.</td> </tr> <tr> <td>Lengths C—N</td> <td>1.36 A. U.</td> <td>1.32 A. U.</td> </tr> </tbody> </table>			Free	Associated	Bond C=O	1.21 A. U.	1.23 A. U.	Lengths C—N	1.36 A. U.	1.32 A. U.	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Free</th> <th>Dimer</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C=O</td> <td>1.23 A. U.</td> <td>1.26 A. U.</td> </tr> <tr> <td>C—O</td> <td>1.42 A. U.</td> <td>1.36 A. U.</td> </tr> </tbody> </table>			Free	Dimer	C=O	1.23 A. U.	1.26 A. U.	C—O	1.42 A. U.	1.36 A. U.
	Free	Associated																			
Bond C=O	1.21 A. U.	1.23 A. U.																			
Lengths C—N	1.36 A. U.	1.32 A. U.																			
	Free	Dimer																			
C=O	1.23 A. U.	1.26 A. U.																			
C—O	1.42 A. U.	1.36 A. U.																			
																					
Carboxylate Ion (symmetrical) C—O ~ 1.25 A. U.																					
Effect of alkyl substitution on C=O frequencies																					
	Free	Assoc.	$\Delta\nu$ $\delta\nu$ $\text{CCl}_4\text{—CHCl}_3$																		
$\Delta\nu$ C=O Amide 18 cm^{-1} + $\Delta\nu$ OH Phenol 285 cm^{-1}	1714	1689	25 11.8																		
$\Delta\nu$ C=O Amide 39 cm^{-1} + $\Delta\nu$ OH Formic acid (232 cm^{-1})	1686	1647	39 21.2																		
	1652	1639	13 24.9																		
* Insoluble in CCl_4 — 0.005% solution in 99.5:0.5 $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$																					

Fig. 8. Comparison of —CONH— and COOH groups.

The conventional valence bond structures are shown at the top for both groups which are planar. The =O and H atoms are trans in the amide but cis in the acid although some freedom of rotation about the C—N or C—O bonds might be expected from the valence bond structures. The planarity of the groups has some important implications however. In the amide the O, C, and N atoms must have (sp^2) hybrid* bonding orbits so that the nitrogen lone pair of electrons must nominally occupy a pure (2 P) orbit. The carbon and oxygen each have a single electron in a (2 P)_z orbit which nominally form the π orbital of the C=O double bond.

In the acid, the O and C atoms also each have (sp^2) hybrid bonding orbitals and a single electron in a (2 P)_z orbit forming the π orbital of the double bond. The hydroxyl oxygen may have (sp^2) or (sp^3) hybrid bonding orbitals and at present we cannot decide between these two alternatives. The (sp^2) bonding would mean that one lone pair occupied a (2 P)_z orbit lower.

Consider now the C=O and N—H frequencies of the *free* amide molecule together with the C=O and C—N bond lengths**. The C—N bond is considerably shorter than a normal single bond [C—N = c. 1.47 Å. U. c. f. C—N (Pyridine) 1.37 Å. U. and C=N 1.28 Å. U.] while the C=O is slightly longer. The C=O frequency is much lower than a covalent carbonyl bond. Clearly the nitrogen lone pair in the (2 P) orbit interacts with the (2 P) electrons of the carbon and oxygen and a π molecular orbital is formed, as shown in the lower orbital diagram. The bond lengths, frequencies, and delocalisation of the nitrogen lone pair (see page 565) are all explained on this basis. If the new molecular orbital is symmetrical (i. e. delocalisation of the N lone pair is complete) then a strong dipole results with the oxygen negative and the nitrogen positive. The π orbital will also have a high polarisability. The polarity and polarisability of the amide C=O bond is reflected in the large frequency shift going from CCl₄ to CHCl₃ (cf. the carboxyl group).

The N—H bond in the secondary amide is much less polar, judged by the CCl₄—CHCl₃ frequency shift, and its frequency is higher than in NH₃. This is consistent with the nitrogen atom becoming positively charged since N⁺ is stable (ammonium ion etc.) and isoelectronic with carbon. The N—H bond would thus tend to be non polar similar to a C—H bond.

* Only simple s—p hybridisation is considered in this qualitative discussion — more complex fractional hybridisation may in fact occur.

** Taken from gas phase electron diffraction data and solid state X-ray diffraction data of Allen and Sutton, *Acta Crystallogr.* (London) **3**, 46—72 (1950); Kimura and Aoki, *Bull. Chem. Soc. (Japan)* **26**, 429—433 (1953); and Pasternak, Katz and Corey, *Acta Crystallogr.* (London) **7**, 225—236 (1954).

The attainment of a symmetrical (π) orbit over the OCN atoms is not complete but is enhanced by N-alkyl substitution of the primary amide. The $\text{CCl}_4\text{--CHCl}_3$ frequency shift for the N—H bonds decreases on substitution whereas the C=O shift increases. The free C=O frequency also is progressively lowered on N-alkyl substitution, so that the most polar —OCN^+ group is found in the N-dialkyl amide. This N substitution effect must be due to the weakly electron repelling alkyl groups increasing the positive charge on the nitrogen and enhancing the negative charge on the oxygen atom.

The carboxyl group is completely different. The C=O frequency for the free molecule is *higher* than a covalent carbonyl bond (e. g. in ketones) but the OH frequency is much lower than in water or alcohols. The frequency shifts in $\text{CCl}_4\text{--CHCl}_3$ show the acid C=O to be much less polar and polarisable than the amide C=O and of the same order as an ester. The OH, on the other hand, shows a much higher frequency shift. Clearly in the carboxyl group the OH group is polar and the C=O group much less polar. The C—O bond length is near to a normal covalent bond (c. 1.43 Å. U.) although the C=O is slightly longer than a covalent bond.

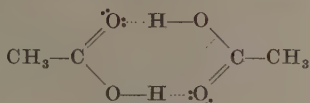
These effects can only be explained on the basis of the lower orbital diagram where in complete contrast to the amide group the C=O bond is normal but the O—H bond is partially ionic. The negative hydroxyl oxygen would tend to increase the electron density in the C=O bond and might explain the higher than ketonic frequency.

These differences between the amide and carboxyl groups are borne out by published dipole moments⁹ given below for the unassociated molecules.

	$\mu \times 10^{18}$ debyes
Formamide.....	3.11
Acetamide	3.65
N-ethyl acetamide	3.87
NN-dimethyl-acetamide.....	3.79
NN-diethyl acetamide.....	3.72
Formic acid.....	2.07
Acetic acid.....	1.71

It must be remembered, of course, that the moment of a molecule is the *vector* sum of the moments of the individual bonds, so that deductions about the relative polarities of the amide and acid carbonyl bonds cannot be made directly from the dipole moments of the molecules, but the acids have a much lower dipole moment than the amides. N-alkyl substitution enhances the dipole moment of the acetamide molecules in agreement with the infra-red results. It is perhaps significant that the polar amide group is internally stable whereas the carboxyl group only attains the symmetrical molecular orbital form when ionised, i. e. $(\text{COO})^-$ with an excess electron.

We can now consider the effects of association and the interaction mechanisms involved. The carboxyl group associates to form a cyclic dimer with two strong hydrogen bonds. In this configuration the OH

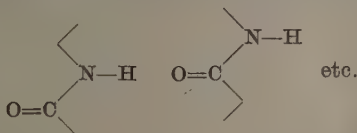


bond will be co-linear with one of the $(sp^2)^2$ lone pair orbits of the $=\text{O}$. As the bond lengths show ($\text{C}=\text{O}$ increases, $\text{C}-\text{O}$ decreases) the carboxyl group in the dimer is showing a structure intermediate between the free molecule and the carboxylate ion (see Fig. 8) where both O atoms are negatively charged.

As is well known, with hydrogen bonding of the carboxyl groups the OH absorption shifts by at least 600 cm^{-1} and becomes extremely broad and intense. The $\text{C}=\text{O}$ frequency is lowered by about 50 cm^{-1} .

There seems at first sight no reason why the secondary amide group should not form a fairly strong hydrogen bond and why it should not be stable in the "cis"-form and associate as dimers. The steric hindrance to a cis form due to the alkyl R and R' groups cannot be large and if the amide formed a strong hydrogen bond then energetically the cis formed ought to be stabilised in the "dimer".

However, it has been shown (see page 558, and *Mizushima et al.*²¹) that the secondary amide associates in the trans structure to form polymeric aggregates and indeed the crystal structures of polyamides and extended polypeptides also show this configuration.



The N—H bond is approximately co-linear with the $\text{O}=\text{C}$ in these structures ($\widehat{\text{HN}}\cdots\text{O}$ often 5° to 25°) and therefore *not* co-linear with either of the (sp^2) lone pair orbits of $\text{O}=\text{C}$.

Now compare the frequency shifts of the amide and carboxyl groups on association ($\Delta\nu$ free-associated in Fig. 8). The N—H shift is very small compared with the OH, but the $\text{C}=\text{O}$ shift of 39 cm^{-1} in the amide is larger than in the formic acid dimer (28 cm^{-1}) and nearly as great as in the acetic acid dimer (54 cm^{-1}). Both of these acids form very strong hydrogen bonds. Again when the free amide carbonyl forms a hydrogen bond with phenol the $\text{C}=\text{O}$ shift is only 18 cm^{-1} and with formic acid it is 39 cm^{-1} . If when the amide group associates

the carbonyl frequency shift is considered to be due to hydrogen bonding we would expect by comparison with the carboxyl group to find an NH frequency shift of the order of 600 cm^{-1} instead of the observed 172 cm^{-1} . Conversely, if the NH shift is ascribed to hydrogen bonding, we would expect by comparison with the acid to find a carbonyl shift of only 12 cm^{-1} approximately. The relative NH and C=O frequency shifts of the amide on association are thus completely disproportionate to those of the OH and C=O of the acid.

Clearly a different interaction mechanism is involved in the amide group connected with its high polarity and polarisability and it is valuable at this point to consider the attempts that have been made to define the conditions for the formation of hydrogen bonds and their exact nature, i. e. purely electrostatic or quantum mechanical.

*Fyfe*¹⁰ has attempted to generalise the molecular orbital calculations made by *Lennard Jones*, and *Pople*¹¹ for the water molecule, to all types of hydrogen bonds.

The tetrahedral structure of ice results directly from the approximately (sp^3) hybridisation of the oxygen orbitals so that the O—H bonds are (sp^3)—(1 S) while the oxygen lone pair electrons occupy the other two (sp^3) orbitals which are tetrahedrally directed relative to the OH bonds. The strong hydrogen bonds in the crystal lattice of ice are formed with the O—H bonds co-linear with the (sp^3)² lone pair orbitals.

Fyfe suggests that the asymmetry of the lone pair orbit participating in the hydrogen bond is a necessary condition for its formation. He supports this view by contrasting the strong association of water and the practically non-existent interaction of H_2S . The HSH bond angle is very close to 90° showing that the bonding orbits of the S atom do not s-p hybridise to any extent. The bonding orbits are thus pure (3 P) and the lone pairs occupy the (3 S) and (3 P)_z orbits which are symmetrical about the sulphur nucleus and have no resultant moment.

In the case of the $(FHF)^-$ ion, often considered as an example of the strongest hydrogen bond known, *Fyfe* shows that overlap of the F and H atomic orbits can make a quantum mechanical contribution to the bonding energy of both F—H bonds (more exactly "partial covalent bonds") and supports his views with some calculations of overlap integrals. Since $(HF_2)^-$ is a symmetrical structure this is a rather special case.

Nukasawa, *Tanaka*, and *Nagakura*¹² have suggested that in the asymmetric hydrogen bond of the form X—H Y overlap between the 1 S atomic orbit of the hydrogen and the lone pair orbital of the Y atom may occur and contribute to the hydrogen bond energy. They report some preliminary approximate calculations in support of this theory. *Tsuboi*¹³ has put forward a suggestion that $\pi-\pi$ interaction may occur between hydrogen bonded molecules.

Fairly strong arguments can be presented therefore for hydrogen bond formation being due at least in part to overlap of the hydrogen atomic orbit with an *asymmetric* non-bonding orbital. Previous writers have not considered, however, that the properties of the X—H bond may also influence the hydrogen bond formation.

If the X—H bonding orbit is fully occupied one might predict that it would repel the fully occupied non-bonding orbit of atom Y. For overlap to occur it may be that another necessary criterion is that the X—H bond should be partially ionic in character. In other words the atom X should be electronegative and tend to withdraw electrons from the X—H bond, leaving the original 1 S atomic orbit of the proton only partially filled and therefore available for overlap with the lone pair orbit of Y. This hypothesis certainly conforms to what is known of hydrogen bonding between OH groups and oxygen, where the bond strengths increase in the order alcohols, water, phenols, carboxylic acids, (i. e. in increasing ionic character of the O—H bond).

To summarise, for hydrogen bond formation we can propose two criteria,

- (1) asymmetry of non-bonding orbital of the proton acceptor,
- (2) partial ionic character of the X—H bond of the donor.

Then the maximum bonding energy will result when the X—H bond and the non-bonding orbital are co-linear, since this is the condition for maximum orbital overlap.

We can now re-examine the association of the amide and carboxyl group. All the conditions defined above for hydrogen bond formation are satisfied by the carboxyl group.

In the secondary amide group, however, although the non-bonding electrons of the carbonyl oxygen are in (sp^2) orbitals as in the carboxyl group, the spectroscopic evidence shows that the N—H bond is very non polar and far removed from a partially ionic bond which would

require the nitrogen atom to acquire a *negative* charge ($=\bar{N}^+H$). Since the nitrogen atom in the amide group acquires a positive charge it might be expected to exert an electrostatic attraction on the NH bonding electrons and tend to make the bond slightly ionic. The magnitude of the effect will depend on the electro-negativity of the nitrogen. Considering the series C, N, O, F of increasing electronegativity, then

tetravalent $\overset{+}{N}$ is iso-electronic with carbon and in its (sp^3) hybrid form should be less electron attracting than N. $\overset{+}{N}$ in the amide group is tending to a tetravalent (sp^2) hybrid form iso-electronic with an ethylenic carbon atom and again would have a lower electronegativity than N. The effect of N-alkyl substitution on the NH frequency shift on changing from carbon tetrachloride to chloroform shows that as the positive

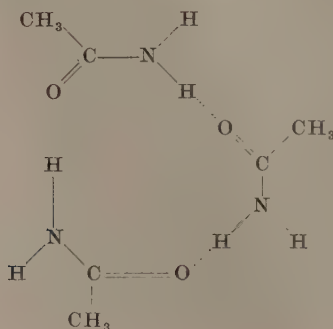
charge on the nitrogen is increased the polarity of the N—H bond is *decreased*. Thus the presence of charge on the nitrogen atom in fact reduces the ionic character of the NH bond.

We can conclude, therefore, that the tendency of the N—H to form a hydrogen bond will be very small. We have to explain however the very large frequency shift of the amide C=O on association. Examining the crystal structure of polyamides shows that the -OCN^+ dipoles are exactly aligned in the lattice, and the infra-red data shows that the OCN group has a high polarity and we expect a high polarisability because of the delocalised molecular orbital. On association therefore, the dipole-dipole interaction will be very strong. The polarity of the OCN groups will be enhanced by induction and will be stabilised more nearly in the symmetrical molecular orbital configuration shown in the lower diagram of Fig. 8. The C=O bond will be weakened still further and the C—N bond strengthened. The large C=O frequency shift and the change in bond distances confirm this hypothesis. We can predict that the vibrations involving the C—N links should increase in frequency on association.

If the -OCN^+ dipoles align exactly when the secondary amide group associates the N—H bond and the lone pair orbit of the adjacent oxygen atom cannot be co-linear. If the dipole-dipole interaction energy is stronger than the potentially very weak hydrogen bond which might be formed, then clearly hydrogen bonding as defined above will *not* take place.

The trans form of the RCONHR' group and the absence of cyclic dimer formation is consistent with the very weak tendency to hydrogen bond formation.

There will, of course, still be a pure coulombic attraction between the hydrogen atom and the negative oxygen atom which must account for the small N—H frequency shift and sharpness of the NH bond on association of the secondary amide groups. Acetamide provides an interesting confirmation of these ideas. *Davies and Hallam*⁸ have shown that on association in CHCl_3 solution stable cyclic trimers form.

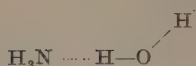


The infra-red data presented (Fig. 7) show that the N—H bonds in acetamide are slightly more polar, and the O—C—N group is less polar than in the N-alkyl substituted acetamides. The tendency to hydrogen bond formation will therefore be slightly greater and the dipole-dipole interaction weaker. The trimer formation is clearly energetically favoured as it satisfies both the weak hydrogen bonding tendency and the dipole-dipole interaction of the O—C—N groups. The N—H bonds forming the weak hydrogen bond (the *total* interaction energy is only 1.1 Kcal./mole acetamide⁸) are approximately co-linear with lone pair orbits of the oxygen atoms.

The frequency shifts of the *associated* carbonyl band on changing from CCl₄ to CHCl₃ were found to be large for the amides and very small for the acids (see page 571). Clearly a strong hydrogen bond is little effected by the dielectric constant of the medium, and this is understandable since the interaction is very localised in the region of the proton. The dipole interaction of the $\bar{\text{O}}-\text{C}-\overset{+}{\text{N}}$ groups of the amides, however, is an electrostatic interaction and the lines of force will occupy a considerable volume extending from the amide molecules into the surrounding medium. Thus, as the observed infra-red frequencies show, the dielectric constant of the medium will have a marked effect on dipole-dipole interaction.

Even in acetamide, where the weak hydrogen bonding is sterically favoured, the carbonyl frequency of the *associated* molecules shifts considerably between carbon tetrachloride and chloroform. Therefore, the carbonyl frequency shift on association must be due mainly to the dipole-dipole interaction. The weak hydrogen bond thus only contributes a little to the total interaction energy of acetamide.

Ogg¹⁴ in his study of the proton magnetic resonance spectrum of ammonia showed that in completely *dry* liquid ammonia there was no evidence for electron or proton exchange. The association of NH₃ molecules in the liquid state he ascribed to pure dipole-dipole interaction, although liquid ammonia is often quoted as an example of a system exhibiting N—H...N hydrogen bonds. The arguments presented above suggest that although the nitrogen atom can act as a proton acceptor because of its asymmetric lone pair (approx. (sp³) hybridisation occurs in NH₃), the N—H bond cannot act as a proton donor since it is very non polar as in the amide structure. Ogg showed that addition of water caused a marked change in the resonance spectrum which he ascribed to very rapid exchange of protons, possibly due to the equilibrium $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$. However, hydrogen bonding of the water molecules to the ammonia molecules, the nitrogen lone pair electrons accepting the proton, could provide an alternative explanation for the



proton transfer, which must be very rapid to explain the change in the proton magnetic resonance spectrum.

The frequency shifts observed by *Elliott*¹⁵ and his co-workers in the spectra of various polypeptides and proteins due to the $\alpha \rightarrow \beta$ transition are readily explicable as due to the dipole interaction. Mean values of their observed frequencies are given below.

N—H stretch		C=O (stretching)		N—H in plane deformation (?)	
α folded	β extended	α folded	β extended	α folded	β extended
c. 3300 cm ⁻¹		1660 cm ⁻¹	1630 cm ⁻¹	1550 cm ⁻¹	1525 cm ⁻¹
(frequency shifts not detected with NaCl prism)					

While no shift in the NH stretching frequency near 3300 cm⁻¹ could be detected between folded and extended forms the C=O band shifted by 30 cm⁻¹ and the adjacent 1550 cm⁻¹ band (NH δ) by 25 cm⁻¹. In going from the α helix to the β extended chain form the relative positions of adjacent peptide (CONH) groups change in direction. The OCN dipoles are more exactly co-linear in the β form and the C=O frequency is *lower*. As would be expected, the dipole interaction will be a maximum when the dipole directions are in line.

The lower frequency amide band often ascribed to the NH in plane deformation also shifts, which supports the suggestion of *Frazer* and *Price*¹⁶ that the NH parallel deformation mode is accidentally degenerate with and therefore couples with a complex mode involving the O—C—N atoms. The resultant vibration frequency would then also be sensitive to factors which altered the dipole-dipole interaction. Very small NH stretching frequency shifts might be expected to occur as a result of change in the dipole interaction but they were not detected by *Elliott* et al.

If the explanations put forward above for the interaction mechanism between CONH groups are substantially correct then the direction of the -OCN⁺ dipole is all important in determining the configurations of polypeptide chains and the packing of the chains in the crystal lattice. The criteria for the formation of hydrogen bonds cannot therefore be applied as a test for possible structures of polypeptides and proteins as *Pauling* and *Corey*¹⁷ and *Donahue*¹⁸ propose.

Intermolecular Interactions and Hydrogen Bonding.

For the purpose of discussion intermolecular interactions can be classified as

(a) non-specific—independent of orientations of the molecules, e. g. dispersion forces,

(b) specific—orientation dependent, e. g. dipole interaction, hydrogen bonding etc.

The non-specific and specific interactions can be readily distinguished by infra-red spectroscopy by recording spectra in solutions as described previously. For example, to classify the interaction between molecules of A and molecules of B, the spectrum of A can be measured in dilute solution in an inert solvent (e. g. CCl_4) and any changes in the spectrum observed as the concentration of B is increased. Non-specific interaction (pure dispersion forces) will produce small frequency shifts varying continuously with concentration of B. Any specific, orientation dependent, interaction will, over the right concentration range, show a doubling of the frequencies of the bonds involved in the interaction due to the monomer $\rightleftharpoons$ association equilibrium. The dependence of the equilibrium on temperature allows the interaction energy to be estimated.

It would be very useful if spectroscopic criteria could be established to classify the types of specific interactions, particularly in order to differentiate between weak hydrogen bonding and dipole interactions. Both will produce shifts of infra-red frequencies of the bonds or groups involved. The results for amides and acids show that we might expect dipole interaction and hydrogen bonding of *equal* energy to be different in their sensitivity to changes in dielectric constant of the surrounding medium or to temperature (kT) for example, because the interaction is inherently very localised in a hydrogen bond, and much less localised in dipole interaction.

The correlation between the observed frequency shift ($\Delta\nu$ free-associated) in the system $\text{X—H} \cdots \text{Y}$ with the $\text{X} \cdots \text{Y}$ distance (R) developed by *Lord* and *Merrifield*¹⁹ is very helpful. Their graph is reproduced in Fig. 9, where they include data particularly for the very strong hydrogen bonds. Although the experimental points are joined by a straight line clearly a zero frequency shift must be observed at an infinite $\text{X} \cdots \text{Y}$ separation so that the line must tail off asymptotically to the R axis at $R = \infty$. The surprising linearity between the frequency shift and the interatomic distance led *Lord* and *Merrifield* to suggest that a quantum mechanical mechanism must be involved to explain strong hydrogen bond formation.

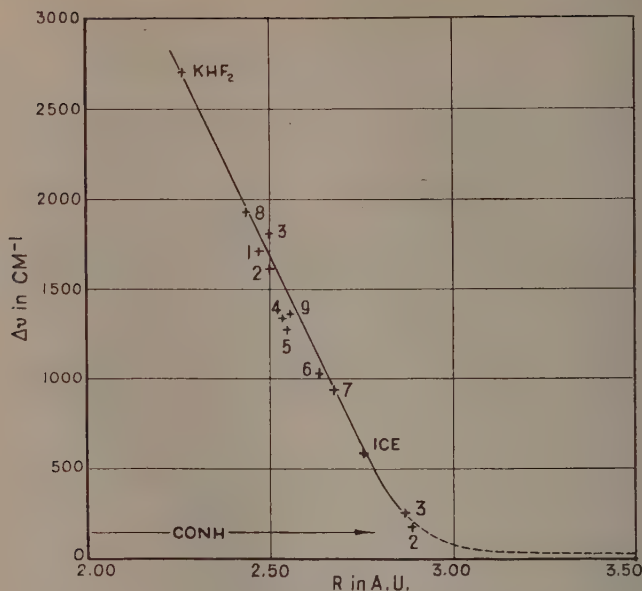


Fig. 9. Frequency shift and X...Y distance.

Consideration of the interaction energy involved in purely electrostatic effects also supports this view.

$$1. \text{ Dispersion forces } E = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \cdot \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}$$

where α = polarisability
 I = ionisation potential } of molecules 1 and 2.

Dispersion forces are non-directional and the energy varies inversely as the sixth power of the distance of separation R .

2. Repulsive forces—non-directional—variation with distance not precisely known.

$$E \propto \frac{1}{R^n} \text{ where } 6 < n < 12.$$

3. Dipole interaction $E = -\frac{2 \mu_1 \mu_2}{R^3}$ in most favourable orientation, i. e. $E \gg kT$.

$$\text{or } = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{R^6 T} \text{ if } \frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} < kT,$$

where μ = dipole moment of molecules 1 and 2.

$$4. \text{ Dipole induction } E = -\frac{(\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2)}{R^6}.$$

Thus the energy of dipole-dipole attraction and inductive effects vary inversely with between the third and sixths powers of the distance R .

5. Ion-ion interaction—the energy will vary as the inverse square of distance.

It is certain that purely electrostatic interactions are involved at large $X \cdots Y$ distances where the graph of Fig. 9 is curved, but that the curvature inherent in purely electrostatic interactions is swamped by the effect on the $X\text{—}H$ frequency of the very localised hydrogen bonding when it increases in strength as the $X\text{—}Y$ distance becomes markedly smaller than the sum of the *van der Waals* radii of atoms X and Y .

It will be seen that the CONH group interaction lies on the curved part of Fig. 9 in agreement with the previous conclusions that the major interaction is electrostatic.

Apart from the different magnitudes of the frequency shifts involved, the associated NH band in crystalline secondary amides and polyamides is always very sharp whereas the hydrogen bonded OH absorption in crystalline hydroxy compounds is always very broad. The NH half peak widths are of the order of 35 to 50 cm^{-1} whereas in crystalline phenol for example the OH band has a half peak width of about 400 cm^{-1} . In liquid or amorphous amides and polyamides the NH band broadens presumably due to the increased effect of thermal energy (kT) to a half peak width of about 100 cm^{-1} .

No satisfactory explanation of the extreme broadening associated with strong hydrogen bonding has yet appeared. Interaction of the O—H vibration with low frequency intermolecular oscillations is perhaps the most plausible, but the complete absence of fine structure in the OH band of alcohols and phenols is difficult to interpret with this explanation.

A possible effect of the shape of the potential curve of the proton in the system $X\text{—}H \cdots Y$ has been briefly postulated². A double potential minimum must exist in the potential well for O—H $\cdots$ O for example, and it is possible that proton transfer may occur across the potential barrier. Hydrogen-deuterium exchange is practically instantaneous between molecules which hydrogen bond, and other evidence for proton transfer in alcohols is given by *Kakiutchi*, *Komatsu*, and *Kyoya*²⁰ based on electrical conductivity experiments. The probability of such transfer will be higher if the O—H bond is vibrationally excited. If the probability is high enough then the life time of the original excited state on one side of the barrier will be very short, and in consequence the energy level may be indeterminate. A broad absorption band will result particularly if the excited vibrational level on the other side of the barrier is also broad. It may be argued that the existence of a double potential minimum should produce only a doubling of the vibrational

levels by analogy with the inversion doubling of the ammonia spectrum. However, the analogy is not exact since proton transfer in a hydrogen bonded system must be a co-operative effect between many molecules to stabilise the valency bonds, and non quantised exchange of kinetic

Table 6.

Experimental conditions	Observations	
	Non specific interactions	Specific Interactions
Molecules A + B in inert solvent varying relative concentrations	Single frequencies	Frequencies of bonds involved in interaction doubled due to monomer $\rightleftharpoons$ association equilibrium
		Dipole interaction Hydrogen bonding
Change in dielectric constant of solvent medium	Frequencies shift continuously	Both free and associated molecules show large frequency shifts
$\Delta\nu$ free-associated of X—H		Small Large
X—H absorption band (in solid if possible)		Sharp Very broad

energy may take place, whereas in the ammonia molecule the "inversion" is an intramolecular effect. It is perhaps significant that fine structure can be seen in the very broad OH absorption of the acid dimers where only two molecules would be involved in the co-operative effect of proton transfer.

Thus we may add another criterion to define a hydrogen bond—that proton transfer can occur and a broad absorption band result.

To summarise, possible criteria for distinguishing spectroscopically between specific and non specific interactions, and dipole interaction and hydrogen bonding are collected in Table 6.

Acknowledgments.

The author is indebted to Prof. *R. C. Lord* (Massachusetts Institute of Technology) for many helpful discussions and for the opportunity to present many of the ideas put forward here at an informal discussion

on hydrogen bonding held at M. I. T. in June, 1953, during the tenure of a Foreign Student Summer Project Scholarship. Thanks are also due to Prof. *Longuett-Higgins* and Dr. *W. C. Price* (Kings College, London), Dr. *N. Sheppard* (Cambridge University) and Dr. *Mansel Davies* (University College, Aberystwyth) for stimulating discussions, and to Dr. *E. Schauenstein* (University of Graz) for kindly supplying details of his recent work prior to publication.

The permission of British Nylon Spinners Ltd. to publish this work is gratefully acknowledged.

Summary.

1. The interactions of N-ethyl acetamide with a variety of other molecules have been studied in carbon tetrachloride solution by following changes in the infra-red frequencies of the CONH group. While the —C=O group readily forms hydrogen bonds to proton donating molecules the N—H group is comparatively inert, neither readily donating nor accepting protons by hydrogen bonding. With anhydrous hydrogen chloride a hydrochloride structure is formed.

2. A detailed comparison is made of the structures and bond polarities of the amide and carboxyl groups based on published crystallographic data and a series of infra-red spectra of acetamide, N-ethyl acetamide, N,N-diethyl acetamide, formic acid, and acetic acid in solution in carbon tetrachloride, chloroform and CCl₄/CHCl₃ mixtures.

3. From a discussion of both series of experiments it is concluded that the electronic structure of the CONH group is quite unlike the carboxyl group.

Peptide groups associate by dipole interaction and *not* by hydrogen bonding as hitherto supposed.

The implications of these conclusions in polypeptide and protein structures are briefly considered.

4. Intermolecular interactions are discussed and spectroscopic methods proposed for distinguishing non specific (e.g. dispersion forces) and specific (e.g. dipole-dipole forces, hydrogen bonds) interactions.

The quantum mechanical nature of hydrogen bonding is considered and more exact criteria for defining hydrogen bonds are suggested.

Zusammenfassung.

1. Die Einwirkung von N-Äthylacetamid auf einige andere, in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Substanzen und dadurch verursachte Änderung der IR-Frequenzen der CONH-Gruppe wurde untersucht. Während die —C=O-Gruppe leicht mit Protonendonatoren Wasserstoffbindungen eingeht, verhält sich die N—H-Gruppe verhältnismäßig inert und fungiert weder gerne als Protonendonator noch als -akzeptor für Wasserstoffbrücken. Mit wasserfreiem Chlorwasserstoff tritt Chlorhydratstruktur auf.

2. Die Struktur und Bindungspolarität der Säureamid- und der Carboxylgruppe wurde auf Grund bekannter kristallographischer Daten und einer Reihe von IR-Spektren von Acetamid, N-Äthylacetamid, N,N-Diäthylacetamid, Ameisensäure und Essigsäure eingehend verglichen. Die erwähnten Substanzen wurden zur Untersuchung in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform oder in einer Mischung dieser beiden Stoffe gelöst.

3. Aus der Diskussion dieser beiden Versuchsreihen ergibt sich, daß die Elektronenanordnung der CONH-Gruppe von der der Carboxylgruppe durchaus verschieden ist. Peptidgruppen assoziieren durch Dipolwirkung und *nicht* durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken, wie bisher angenommen wurde.

Die Schlußfolgerungen aus diesem Ergebnis auf die Struktur der Polypeptide und Proteine werden kurz erwogen.

4. Zwischenmolekulare Vorgänge werden erörtert und spektroskopische Methoden zur Unterscheidung nicht spezifischer (z. B. Dispersionskräfte) und spezifischer (z. B. Dipol-Dipol-Kräfte, Wasserstoffbindungen) Reaktionsvorgänge vorgeschlagen.

Die quantenmechanische Natur der Wasserstoffbindung wird erörtert und exaktere Kriterien für deren Definition werden empfohlen.

Résumé.

1° Les interactions de la N-éthylacétamide sur quelques autres molécules ont été étudiées en solution dans le tétrachlorure de carbone par observation des modifications des fréquences infra-rouges du groupe CONH. Tandis que le groupe C=O facilement forme des liaisons hydrogène avec des molécules donnant des protons le groupe N-H est comparativement inerte, ne pouvant pas plus facilement accepter que donner des protons pour former des liaisons hydrogène. Avec l'acide chlorhydrique anhydre il se forme une structure chlorhydrique.

2° On fait une comparaison détaillée des structures et des polarités de liaison des groupes amide et carboxyle à partir des données cristallographiques connues, des spectres infra-rouges de l'acétamide, la N-éthylacétamide, la N,N-diéthylacétamide, l'acide formique et l'acide acétique en solution dans le tétrachlorure de carbone, le chloroforme ou des mélanges de ces deux solvants.

3° De la discussion de ces séries d'expériences on peut conclure que la structure électronique du groupe CONH est complètement différente de celle du groupe carboxylique. Les groupes *peptides* sont associés par interaction dipolaire et *non* par des liaisons hydrogène comme on le supposait jusqu'ici. Les conséquences de ces conclusions en égard aux structures des polypeptides et des protéines sont discutées.

4° On discute les interactions intermoléculaires et des méthodes spectroscopiques proposées pour distinguer les interactions non spécifiques (forces de dispersion) et spécifiques (forces dipolaires, liaisons hydrogène).

On discute la nature quantique des liaisons hydrogène et suggère des critères plus précis pour définir la liaison hydrogène.

Discussion.

H. A. Elliott (Maidenhead, Berks.): The conclusion that the C=O group is more polarisable than the NH group is supported by some observations which we have made recently on reflection spectra. From acetanilide crystals, the reflection in the region of the C=O band is quite strong, whereas the reflection in the NH band is feeble. The absorption coefficients of C=O and NH are not greatly different, hence the difference in reflection spectrum is probably due to differences in refractivity, and hence of polarisability.

H. Schauenstein (Graz): Die Ablehnung der Existenz interpeptidischer H-Brücken und der Komplanarität der CONH-Gruppe stellt sicherlich einen sehr bemerkenswerten neuen Gesichtspunkt in der Diskussion um die Peptidstruktur dar. Es mag hier vielleicht doch noch einmal darauf hingewiesen werden, daß zum Beispiel sämtliche in der letzten Zeit von *Pauling* und *Corey* aufgestellten neuen Modelle für die Peptidkette von Proteinen von der Grundannahme sowohl der interpeptidischen H-Brücke als auch der Komplanarität der CONH-Gruppe ausgehen. Freilich sind die auf Grund der Röntgenmessungen abgeleiteten Argumente für die Existenz der H-Brücke zwischen C=O und H—N-Gruppen im Eiweiß indirekter Natur, weil sie lediglich aus Abstandsdaten abgeleitet werden: 2,86 Å für C=O ... H—N.

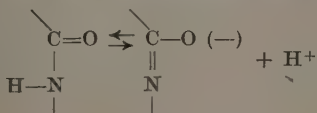
Sie sind somit nicht absolut beweisend, wenn auch die bisher angenommene Komplanarität in Verbindung mit dem auch bei anderen Modell-Peptidsubstanzen (z. B. krist. Diketopiperazin etc.) gefundenen Abstandswert die H-Brücke sehr wahrscheinlich macht.

H. Cannon: Ein weiteres Kriterium für starke H-Brückenbildung ist, daß die niedrigsten Paare von Elektronenbahnen mit den XH-Brücken kolinear sein sollten, so daß die Überschneidung zwischen den Elektronenbahnen maximal ist. Sicherlich bekommen wir in der gestreckten β -Form, die den Polyamiden genau analog ist, keine solche Kolinearität. Der Grad der möglichen Überlappung zwischen den nicht bindenden Elektronenbahnen und dieser H-Atombahn ist sehr klein. Daher glaube ich, daß die Richtung des Dipols die Bindungskräfte der Kette kontrolliert. Energetisch ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung begünstigt, weil die Tendenz der Amidgruppe, eine H-Brücke zu bilden, schwach ist. Wir können vielleicht die Resultate von *Elliott* betrachten, der die Frequenzen der geknickten und der gestreckten Polypeptidkette vergleicht. Er konnte eine geringe oder überhaupt keine Verschiebung in den Haupt-NH-Dehnfrequenzen beobachten. Aber die CO-Frequenzen in den beiden Formen unterscheiden sich um 30 ν . Das ist schwer durch H-Brücken allein zu erklären. Wenn wir die relative Orientierung unserer Dipole in der geknickten Form betrachten, dann wird die wechselseitige Dipolwirkung in diesen beiden Formen differieren, da unsere Amidgruppe sehr polarisierbar ist. Wir würden eine Verschiebung in der CO-Frequenz und allenfalls in jeder anderen Frequenz, die die ganze Gruppe beeinflusst, erwarten. Wie *Elliott* fand, verschiebt sich auch das 1550-Band auf ungefähr 1525. Aber die NH-Dehnfrequenz verschiebt sich nicht. Ich denke, das kann nicht auf Grund der H-Brücken allein erklärt werden.

H. Schauenstein: Zwischen N und C beträgt die Distanz sicher 2,86 Å. Kann dies auf Grund der Dipol-Assoziation verstanden werden?

H. Cannon: Ich denke schon.

H. Schauenstein: In diesem Zusammenhang erscheint noch ein Punkt erwähnenswert, nämlich unsere eigenen Feststellungen, wonach die CONH-Gruppe im Eiweiß unter ganz bestimmten Voraussetzungen nicht mehr die typische, vom p_H -Wert unabhängige „mesomere Grenzabsorption“ im UV erkennen läßt, sondern eine bathochrom verschobene und vom p_H stark abhängige Bande, die auf eine Enolatbildung schließen läßt:



Wir hatten bisher die H-Brücke als die energetische Voraussetzung für diesen Effekt angesehen, doch erschien auch die vom Vortragenden angenommene Dipol-Assoziation durchaus plausibel, weil sie ebenfalls die starke Polarisierbarkeit der C=O-Gruppe als wesentliches Kriterium erfordert.

H. Schurz (Graz): Ich bezweifle, daß die NH-Gruppe nicht die Tendenz zur H-Brückenbildung zeigt. Es sollte eine Möglichkeit geben, eine andere Substanz zu finden, an der man eine genaue *Fourier*-Analyse ausführen könnte.

H. Cannon: Das ist möglich bei der sekundären Amidgruppe.

References.

- ¹ C. G. Cannon, *Angew. Chem.* **63**, 440 (1951).
- ² C. G. Cannon, *Research* **4**, 439 (1951).
- ³ C. G. Cannon, *J. Sci. Instruments* **29**, 50 (1952).
- ⁴ E. Schauenstein, private communication, 1954.
- ⁵ L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, 2nd edition. Cornell University Press, 1948, p. 207.
- ⁶ Cora W. Ayers, private communication, see also J. R. Schaefgen and C. S. Trivisonno, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 4580 (1951); **74**, 2715 (1952).
- ⁷ See for example L. Hunter, *Ann. Rep. Chem. Soc. (London)* **43**, 153 (1946).
- ⁸ M. M. Davies and H. E. Hallam, *Trans. Faraday Soc.* **47**, 1170 (1951).
- ⁹ Landolt-Börnstein Tables, 6th edition, vol. I, part III. Heidelberg: Springer-Verlag, 1950, p. 460 (where more than one value was quoted the mean was taken).
- ¹⁰ W. S. Fyfe, *J. Chem. Physics* **21**, 2 (1953).
- ¹¹ J. Lennard Jones and J. A. Pople, *Proc. Royal Soc. London, Ser. A* **202**, 323 (1950); *Ser. A*, **205** 155, 163 (1951).
- ¹² K. Nukasawa, J. Tanaka, and S. Nagakura, *J. Physical Soc. Japan* **8**, 792 (1953).
- ¹³ M. Tsuboi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **25**, 385 (1952).
- ¹⁴ R. A. Ogg, *J. Chem. Physics* **22**, 560 (1954).
- ¹⁵ A. Elliott et al., *Proc. Royal Soc. London, Ser. A* **221**, 104 (1953) and elsewhere.
- ¹⁶ R. D. B. Frazer and W. C. Price, *Nature* **170**, 490 (1952).
- ¹⁷ L. Pauling and R. B. Corey, *Proc. Nat. Acad. Sci. (U. S. A.)* **37**, 241 (1951).
- ¹⁸ J. Donahue, *J. Physical Chem.* **56**, 502 (1952).
- ¹⁹ R. C. Lord and R. Merrifield, *J. Chem. Physics* **21**, 166 (1953).
- ²⁰ Y. Kakiutchi, H. Komatsu, and S. Kyoya, *J. Chem. Physics* **19**, 132 (1951).
- ²¹ S. Mizushima et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **12**, 3490 (1950).

Aus der Forschungsabteilung V der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A. G.,
Oberbruch.

Die UV-Absorption der stabilisierten Xanthogenatgruppe.

(Eine neue Methode zur Bestimmung der γ -Zahl.)

Von

Josef Schurz*.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. Oktober 1954.)

1. Einleitung.

Bekanntlich wird heute weit mehr als die Hälfte aller regenerierten Zellulosefasern nach dem Viskoseverfahren hergestellt. Daher ist das Studium dieses Gegenstandes nach wie vor aktuell. Insbesondere ist man in der Industrie nicht mehr mit verlässlichen Analysenvorschriften an sich zufrieden, sondern verlangt Methoden, die kontinuierlich arbeiten und die Resultate nach Möglichkeit automatisch schreiben. Es bieten sich hier sofort die spektrophotometrischen Methoden an. Zellulose-xanthogenat zeigt nun günstigerweise eine starke selektive Eigenabsorption im Quarz-UV und es wurden daher auch schon mehrfach UV-Untersuchungen an Viskosen durchgeführt^{1,2}. Insbesondere wurde versucht, aus der Spektralkurve direkt die γ -Zahl (Substitutionsgrad des Zellulose-xanthogenats, ausgedrückt in Xanthogenatgruppen pro 100 Glukose-einheiten) sowie den Gehalt der Viskose an Trithiokarbonat zu errechnen². Da jedoch die beiden entsprechenden Absorptionsbanden recht nahe beisammen liegen (Xanthogenat 3315 mm⁻¹, Trithiokarbonat 3060 mm⁻¹), sowie aus anderen Gründen konnte die Genauigkeit der Methode nicht unter 5% getrieben werden, was für die Viskoseindustrie völlig unzureichend ist. Neuerdings versucht man, das Trithiokarbonat und andere Ionen zu entfernen, indem man die Viskoselösung durch einen Ionenaustauscher schickt³; in der so gereinigten Lösung kann man nun den Xanthogenatschwefel z. B. durch Messung der UV-Absorption ermitteln.

* Neue Anschrift: Institut für theoret. und physik. Chemie, Universität Graz.

Auf diese Weise kann man die γ -Zahl recht genau bestimmen. Allen diesen Methoden gemeinsam ist jedoch, daß sie unter der leichten Zersetzlichkeit der Xanthogenate leiden, insbesondere in der verdünnten Form, wie sie für solche Messungen angewendet wird.

Es liegt daher der Gedanke nahe, die Xanthogenatgruppe zu stabilisieren. Nun ist es schon recht lange bekannt, daß Halogenfettsäuren mit Zellulosexanthogenat reagieren⁴; eine derartige Umsetzung von Xanthogenat mit Diäthylchloracetamid (DCA) wurde von *Fink, Stahn* und *Matthes* zu einer sehr verlässlichen γ -Zahl Bestimmung ausgebaut⁵. Man darf annehmen, daß die Reaktion nach dem Schema verläuft:



Daher sollte also in den entstehenden Verbindungen, für die wir die Bezeichnung *Organoxanthate* vorschlagen, die unveränderte Xanthogenatgruppe in gleichsam stabilisierter Form vorliegen; denn die Organoxanthate sind im allgemeinen sehr beständige und stabile Verbindungen. Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, derartige Organoxanthate näher zu untersuchen⁶. Über den UV-spektrographischen Teil dieser Untersuchungen soll im folgenden kurz berichtet werden.

2. Die Organoxanthate.

Wir setzten Zellulosexanthogenat (γ -Zahl ungefähr 100) mit Diäthylchloracetamid, Chloressigsäureäthylester und Chloressigsäuremethylester um und erhielten die Reaktionsprodukte:

Diäthylchloracetamid (DCA) $\rightarrow$ Diäthylacetamido-Zellulosexanthat.
(DA-Xanthat)

Chloressigsäureäthylester (EÄ) $\rightarrow$ Äthylaceto-Zellulosexanthat,
(Ä-Xanthat)

Chloressigsäuremethylester (EM) $\rightarrow$ Methylaceto-Zellulosexanthat.
(M-Xanthat)

Alle drei Verbindungen fielen als weiße Pulver an, die in Pyridin und Äthylenchlorhydrin löslich waren. Genauer über die Reaktionsführung wird an anderer Stelle mitgeteilt werden⁷. Die Substanzen wurden nun in 65,5%igem wäßrigen Äthylenchlorhydrin gelöst und im Zeiss-Spektrophotometer (Spepho) ihr UV-Spektrum gegen das Lösungsmittel ausgemessen. Die Eigenabsorption des Äthylenchlorhydrins ist im Bereich der Selektivabsorption der Organoxanthate so gering⁷, daß wir dieses Verfahren für einwandfrei halten. Abb. 1 zeigt die Ergebnisse; der spezielle Extinktionskoeffizient ε' bzw. der molare Extinktions-

koeffizient ε ist gegen die Wellenzahl ν' in doppelt logarithmischer Darstellung aufgetragen (zur Bezeichnungsweise vgl. z. B. ⁸). Eine Tyndallkorrektur wurde in Anbetracht der hohen konsumptiven Absorption der Organoxanthate nicht durchgeführt. Die erhaltenen Kurven sind der Absorptionskurve von Zellulosexanthogenat sehr ähnlich (vgl. Abb. 1), alle drei zeigen ein ausgeprägtes Maximum bei nahezu derselben Wellenlänge (M-Xanthat und Ä-Xanthat bei $\nu' = 3595 \text{ mm}^{-1}$, DA-Xanthat bei $\nu' = 3570 \text{ mm}^{-1}$). $\log \varepsilon'$ ist für alle drei Substanzen 2,54. Das Maximum der Organoxanthate erscheint also gegen das Maximum des Zellulosexanthogenats um etwa 250 mm^{-1} gegen Violett verschoben. Eine solche Violettverschiebung begleitet meist den Übergang von der dissoziierten Salzform zur undissoziierten Säureform, wie an Modellen gezeigt werden kann⁷. Wir wissen, daß Zellulosexanthogenat in der Viskose als Na-Salz vorliegt und schreiben sein Maximum bei 3315 mm^{-1} dem $-\text{C}=\text{S}$ -Chromophor zu⁹. Daher dürfen wir annehmen, daß das Maximum der Organoxanthate bei 3570 bzw. 3595 mm^{-1} demselben Chromophor angehört, wenn die be-

nachbarte SH-Gruppe nicht dissoziiert ist, wie es bei den Organoxanthaten der Fall ist. Wir neigen daher dazu, das Hauptmaximum der Organoxanthate bei 3570 bzw. 3595 mm^{-1} der undissoziierten Xanthogensäure zuzuschreiben. Der kleine Unterschied von 25 mm^{-1} zwischen dem DA-Xanthat und dem M- und Ä-Xanthat dürfte von der Verschiedenheit der Substituenten herrühren, ebenso wird wahrscheinlich auch der Wiederanstieg nach dem Minimum bereits durch den eingeführten Rest beeinflusst. Wir konnten nämlich zeigen, daß dieser — insbesondere beim DCA — in diesem Bereich schon absorbiert, während er im Gebiet des Hauptmaximums der Organoxanthate praktisch optisch leer ist⁷. Diese Befunde bestärken uns in der Annahme, daß wir in den Organoxanthaten Verbindungen vorliegen haben, in denen die Xanthogenatgruppe erhalten und gleichsam stabilisiert ist. Zu ähnlichen Resultaten kamen wir übrigens auch auf Grund unserer röntgenographischen Untersuchungen¹⁰.

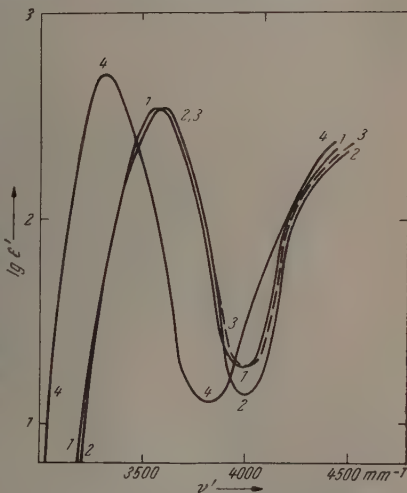
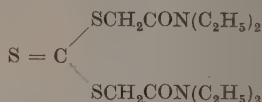


Abb. 1. Die UV-Absorption von Organoxanthaten und Zellulosexanthogenat. (1 DA-Xanthat; 2 M-Xanthat; 3 Ä-Xanthat; 4 Zellulosexanthogenat.

3. Die Organo-Trithiokohlensäure.

Weiters haben wir gefunden, daß auch Trithiokohlensäure mit Halogenfettsäuren reagiert⁶. Wir haben hier das Reaktionsprodukt aus

Trithiokarbonat und Diäthylchloracetamid dargestellt und näher untersucht, nämlich die Bis-Diäthylacetamido-Trithiokohlensäure:



Diese Verbindung erhält man als leuchtend gelbe, nadelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 120° C. Die oben angegebene Strukturformel wurde durch die üblichen analytischen Methoden sichergestellt⁷. Wir haben diese Verbindung in Methanol gelöst und ihr UV-Spektrum gegen das Lösungsmittel aufgenommen. Abb. 2 zeigt das Ergebnis. Wiederum gleicht die erhaltene Kurve der von Trithiokarbonat, erscheint aber

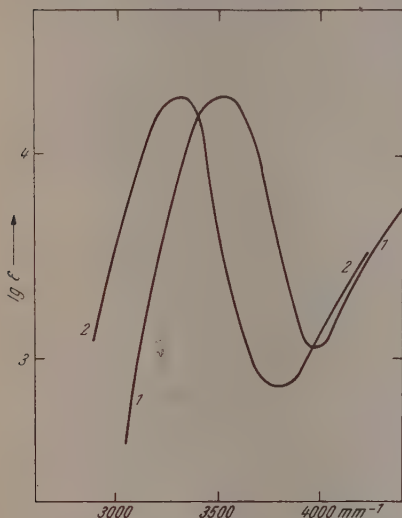


Abb. 2. Die UV-Absorption von Organo-Trithiokohlensäure und Trithiokarbonat. (1 Bis-Diäthylacetamido-Trithiokohlensäure; 2 Natrium-Trithiokarbonat.)

gegen diese nach Violett verschoben. Wir können dafür dieselbe Erklärung heranziehen wie früher für das DA-Xanthat und daher das Maximum bei 3300 mm⁻¹ der undissoziierten Trithiokohlensäure zuschreiben.

4. Die Bestimmung der γ -Zahl an Organoxanthaten.

An sich kann man aus den Organoxanthaten durch analytische Bestimmung des organischen Restes die γ -Zahl ermitteln, wie schon frühere Autoren zeigten; so kann man z. B. für DA-Xanthat den Stickstoffgehalt (*Kjeldahl*), für Ä- und M-Xanthat die Äthoxyl- bzw. Methoxylgruppen (*Zeisel*) bestimmen und dann die so erhaltenen Werte direkt in γ -Zahlen umrechnen nach den Formeln:

$$\text{M-Xanthat:} \quad \gamma = \frac{16\,200 \cdot \% \text{CH}_3\text{O}}{3100 - 148 \cdot \% \text{CH}_3\text{O}}$$

$$\text{Ä-Xanthat:} \quad \gamma = \frac{16\,200 \cdot \% \text{C}_2\text{H}_5\text{O}}{4500 - 162 \cdot \% \text{C}_2\text{H}_5\text{O}}$$

$$\text{DA-Xanthat:} \quad \gamma = \frac{16\,200 \cdot \% \text{N}_2}{1400 - 189 \cdot \% \text{N}_2}$$

Da jedoch in den Organoxanthaten die Xanthatgruppe stabilisiert zu sein scheint, liegt der Gedanke nahe, ihre UV-Absorption zur Bestimmung der γ -Zahl zu verwenden. Hierbei fällt als besonderer Vorteil die leichte Abtrennung von Trithiokarbonat ins Gewicht. Bei der Reaktion mit dem Halogenfettsäurederivat reagieren zwar Xanthogenat und Trithiokarbonat, da aber das Reaktionsprodukt des letzteren in heißem Wasser, Methanol, Äthanol, Äther etc. leicht löslich ist⁷, kann es durch Auswaschen der in den genannten Lösungsmitteln unlöslichen Organoxanthate leicht entfernt und eventuell in der Waschflüssigkeit UV-spektrographisch bestimmt werden. Das gereinigte Organoxanthat wird nun in 65,5%igem wäßrigem Äthylenchlorhydrin gelöst und seine UV-Absorption im Maximum gemessen. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz sollte nun der daraus ermittelte spezielle Extinktionskoeffizient ε' der Konzentration von Xanthogenatgruppen im Organoxanthat proportional sein. Wir können diese Konzentration in γ -Zahlen angeben und dürfen also erwarten, den linearen Zusammenhang

$$\varepsilon' = k' \cdot \gamma$$

erfüllt zu finden, wobei k' die auf γ -Zahlen normierte Proportionalitätskonstante ist, die durch Eichmessungen ermittelt werden kann. Ferner muß die Gerade, die der obigen Beziehung entspricht, bei $\gamma = 0$ in den Extinktionskoeffizienten ε' der reinen Zellulose übergehen. Da dieser aber bei der in Frage stehenden Wellenlänge um 2 bis 3 Zehnerpotenzen niedriger ist als jener der Organoxanthate⁹, dürfen wir ihn vernachlässigen und daher erwarten, daß die Gerade bei $\gamma = 0$ in den Ursprung einmündet. Abb. 3 zeigt unsere Meßpunkte für DA-Xanthat von verschiedener γ -Zahl, sie fallen tatsächlich auf eine Gerade, die durch den Ursprung geht. Damit dürfte gezeigt sein, daß die Methode zur γ -Zahl-Bestimmung grundsätzlich geeignet ist. Unsere Meßwerte reichen leider nicht aus, um eine vernünftige Fehlerdiskussion durchzuführen, wenn auch eine grobe Abschätzung ergibt, daß der Fehler wahrscheinlich $< 2\%$ ist. Auch die Proportionalitätskonstante k' müßte für quantitative Messungen genauer bestimmt werden. Der Polymerisationsgrad des DA-Xanthats spielt dagegen hier keine Rolle, da es bekanntlich für die Gesamtabsorption im allgemeinen gleichgültig ist, ob die Chromophore auf viele kleine oder auf wenige große Moleküle verteilt sind.

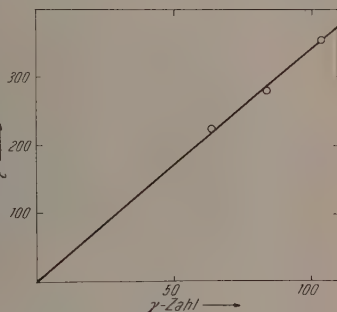


Abb. 3. Zusammenhang zwischen γ -Zahl und dem speziellen Extinktionskoeffizienten ε' von DA-Xanthat.

Der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A. G. danke ich für die Erlaubnis zur Publikation dieser Ergebnisse, Herrn Prof. Dr. W. Fuchs von der Technischen Hochschule Aachen für die Möglichkeit, in seinem Institut UV-Messungen durchzuführen.

Zusammenfassung.

Verschiedene Organoxanthate wurden UV-spektrographisch untersucht und ihre UV-Absorption der undissoziierten Xanthogenatgruppe zugeschrieben. Ebenso wurde die UV-Absorption der Organo-Trithiocarbonate als die der undissoziierten Trithiokohlensäure erkannt. Ferner wird gezeigt, daß man aus der UV-Absorption von Organoxanthaten deren Gammazahl (Substitutionsgrad) ermitteln kann.

Summary.

Various organoxanthates were spectrographically studied in ultraviolet and their ultraviolet absorption was assigned to the undissociated xanthate groups. Likewise, the ultraviolet absorption of organo-trithiocarbonic acid was recognized as that of undissociated trithiocarbonic acid. It was also demonstrated that the γ number (degree of substitution) of organoxanthates can be determined from their ultraviolet absorptions.

Résumé.

On a examiné les spectres ultraviolets de divers xanthates organiques et leur absorption fut attribuée au groupe xanthogénique non dissocié. De même l'absorption des acides organotrithio-carboxyliques est due à celle des acides trithiocarboxyliques non dissociés. On a montré en outre que le nombre γ (le degré de substitution) des organoxanthates peut être déduit de leur absorption ultraviolette.

Diskussion.

H. Pestemer (Leverkusen): Wie kommen Sie auf Äthylenchlorhydrin als Lösungsmittel und was ist darüber bekannt?

H. Schurz: Es gibt für Organoxanthate nur wenige brauchbare Lösungsmittel (z. B. Pyridin, Äthylenchlorhydrin). Von diesen erschien uns Äthylenchlorhydrin am besten geeignet. Wir haben das Lösungsmittel auch durchgemessen. Das Ergebnis wird demnächst in der Zeitschrift „Das Papier“ veröffentlicht.

H. Spingler (Mannheim): Was Sie als $\log \epsilon$ aufgetragen haben, ist nicht die molare Absorption, sondern die prozentuale.

H. Schurz: Das ist verschieden. Wenn man ein definiertes Molgewicht hat wie im Falle des Trithiokarbonates, war es der molare Extinktionskoeffizient. Im Fall der Zellulose war es der spezifische, bezogen auf g/100 ml.

H. Vetter (Lenzing): Es war klar, daß versucht worden ist, das Zellulose-xanthogenat zu stabilisieren, um diesen Zustand zu untersuchen. Warum aber das Trithiocarbonat zu Vergleichszwecken auch stabilisiert wurde, ist nicht ohne weiteres zu verstehen, denn Natriumtrithiocarbonat ist unter der Voraussetzung, daß Luft und CO_2 ausgeschlossen ist, in verdünnten Lösungen ein stabiler Stoff. Außerdem hätte man den Vergleich auch so durchführen

können, daß man die stabilste Verbindung der Trithiokohlensäure, das Bariumtrithiocarbonat, untersucht hätte. Sind in dieser Richtung Vergleiche gemacht worden?

H. Schurz: Sie haben vollkommen recht, aber wenn man die Reaktion des Stoffes in *einer* Substanz untersucht, dann interessiert auch, was dieser Stoff mit anderen ähnlichen Substanzen macht. Wir sind noch weiter gegangen und haben untersucht, wie diese Halogen-Fettsäure-Derivate z. B. mit Na_2S reagieren. Das war rein interessehalber und ich habe nicht erwähnt, daß die Ergebnisse unsere Annahmen schön bestätigt haben.

H. Spingler: Wie hoch waren die Konzentrationen, die Sie verwendeten?

H. Schurz: Das kann ich auswendig nicht sagen. Sie waren sehr klein, denn der Absorptionskoeffizient ist in der Größenordnung von 2,5. Ich mußte also mit sehr kleinen Konzentrationen arbeiten, es war mir z. B. nicht möglich, einen Film von der nötigen Düntheit herzustellen, um Messungen durchführen zu können.

Literatur.

- ¹ K. Atsuke und T. Takata, *Zellulosechem.* **19**, 114, 132 (1941).
- ² E. Scharenstein und E. Treiber, *Melliand Textilber.* **32**, 43 (1951).
E. Treiber, *Mh. Chem.* **82**, 53 (1951). E. Treiber, G. Porod und W. Lang, *Österr. Chem. Ztg.* **53**, 162 (1952).
- ³ O. Samuelson und F. Gärtner, *Acta Chem. Scand.* **5**, 596 (1951).
- ⁴ H. Lilienfeld, *D. R. P.* 448.984.
- ⁵ H. Fink, R. Stahn und A. Matthes, *Angew. Chem.* **47**, 602 (1934).
A. Matthes, *Faserforsch. u. Textiltechn.* **4**, 127 (1952).
- ⁶ J. Schurz, *Makromol. Chem.* **13**, 223 (1954).
- ⁷ J. Schurz, *Das Papier* (im Druck).
- ⁸ J. Schurz, *Das Papier* **8**, 73 (1954).
- ⁹ E. Treiber, *Kolloid-Z.* **130**, 39 (1953).
- ¹⁰ J. Schurz, *Mh. Chem.* **85**, 1172 (1954).

Applied Research Laboratories, Lausanne.

The New Universal Emission Quantometer and its Application.

By

M. F. Hasler, E. Davidson, H. Orr and Wm. H. Barry.

With 14 Figures.

(Received October 8, 1954.)

In 1946 Applied Research Laboratories produced the first commercially available, direct-reading, optical emission instrument, termed the Research Quantometer. This instrument, after consultation with various spectrographic experts in the aluminum and steel industry, was equipped with twelve multiplier-phototubes which allowed simultaneous intensity measurements on twelve spectrum lines. This number was arrived at by taking the largest number of elements which any expert could foresee to be of interest, in speed analysis, and adding two or three, for good measure. Today, the instrument to be described can provide any number of phototubes up to sixty eight, in the 2 m PCQ and up to 50 phototubes in the 1.5 m PCQ. This demonstrates better than any other single thing the analytical control revolution which has taken place in the last eight years.

Any design of new analytical equipment at this time must give serious consideration to this revolution. Such equipment must not only meet the problems of today, but must be designed in such a way that it can guard against the obsolescence of tomorrow.

What are some of the specifications that are needed today and which will fit into the scheme of tomorrow? In the first place, the utmost in analytical speed and accuracy is required. In the second place, what is needed is the utmost in flexibility and adaptability. These are the factors which must resist obsolescence.

In handling data there are three important steps—data collection, data recording, and data interpretation. In designing direct-reading spectrochemical equipment, two approaches are possible—the sequential

one in which one set of equipment is used repeatedly, over and over again, to perform one determination after another, and the simultaneous one in which all determinations are performed in parallel. Strict economy dictates the former, while the utmost in speed would appear to dictate the latter. However, a cost ceiling soon makes itself felt if each component must be replicated for each chemical element to be determined spectrochemically. Actually, neither extreme is the most desirable.

By examining each step of the process in terms of analytical speed and accuracy, and then in terms of flexibility and adaptability, and finally, in terms of costs, a combination of parallel and sequential systems seems to best fill the needs of today, yet allow for expansion tomorrow.

First, consider data collection. The imposed specification of the utmost accuracy requires two things—integration over an appreciable length of time, and simultaneous intensity measurements of at least two spectrum lines, one of the element to be determined, and one of the internal standard element. Using a constant electrical source for spectrum excitation and a self electrode of the sample, an optimum time of sample evaporation and excitation exists for each type of spectrum line pair, sample, and source, where the optimum time refers to that which will produce the greatest accuracy of analysis for the element considered. From a statistical point of view, the longer the discharge is operated the better. From a practical viewpoint, sparking or arcing a sample represents an evaporation, excitation and condensation cycle which can only be rigorously controlled in its early stages. Thus the optimum time is that reached when the gain in accuracy in evaporating more sample and using more light for the integration—the statistical gain—is balanced by the loss of control. With modern source units, this period is in the neighborhood of ten to twenty seconds, though this will depend markedly on the current, duration, and pulse frequency of the individual discharges produced by the source. If this concept is right, and there is ample evidence that it is, then the simple specification requiring the utmost in accuracy almost immediately precludes the use of a sequential system of line pair, intensity measurements, unless one is willing to renew the electrode system for the measurement of each element and take the necessary time for a prespark period to condition these electrodes for the actual period of line intensity integration utilized. On this basis, parallel collection of data seems the only possibility if the utmost in speed is required and, of course, such collection satisfies the condition of providing the utmost in accuracy at the same time.

This parallel collection of data is done physically in the Quantometer by providing a separate slit, multiplier, and integrator for each spectrum line to be measured during the same spectrum excitation period.

Fig. 1 shows the inside of the new two meter spectrometer. The entrance slit is at the top, the grating of 24,400 lines-per-inch is at the left and four combination tube plates and slit frames are at the right. Each of

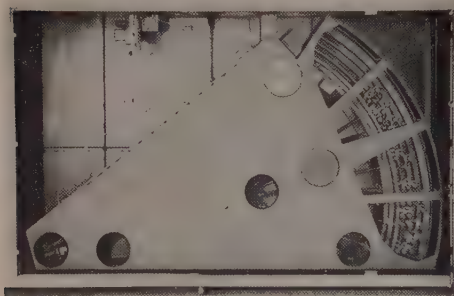


Fig. 1.

these can be moved continuously along the focal plane by means of a knob at the front of the unit in order to keep secondary slits and spectrum lines in exact coincidence at all times. Since up to seventeen multipliers with their attendant slits and mirrors can be mounted on each tube plate, it would be possible to equip this unit with sixty-eight

multiplier phototubes with a suitable distribution of spectrum lines over the range 1966–8750 Å in the first order, with a dispersion of 5.2 Å per mm. and up to 4375 Å in the second order, with a dispersion of 2.6 Å per mm. Thus, this instrument has the highest dispersion and by far the largest

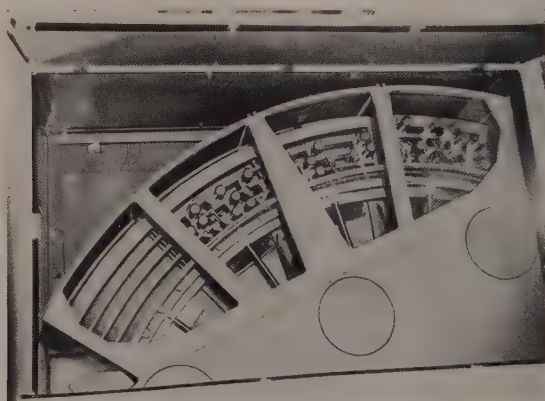


Fig. 2.

range of any direct-reading spectrometer available to day. This meets the specification of the utmost in adaptability. Flexibility is provided by mounting each received slit, mirror, and multiplier in a unitized manner on universal tube plates as shown in Fig. 2. Thus the spectrometer

can be readily modified, or added to, as new analytical problems are imposed on the laboratory.

The new 1.5 m spectrometer is similar to the new 2 m. It may be equipped with up to 50 phototubes. Useful spectrum range is 1500–7600 Å

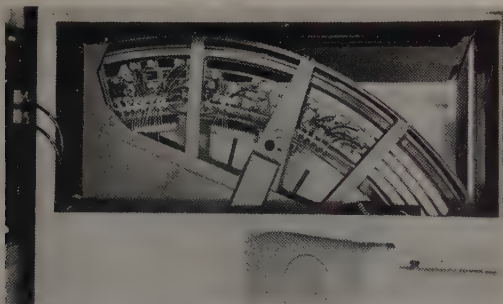


Fig. 3.

in the first order with a dispersion of 6.9 Å per mm in the first order and 3.5 Å per mm in the second order.

Other unusual features of these spectrometers include the use of new potted voltage divider assemblies, which are molded integrally with the multiplier tube sockets to provide the ultimate in reliability. These can be seen in Fig. 3, as well as the fine electrical and mechanical service-ability of the spectrometer, provided by means of access ports and doors on each side of the tube plates.

Fig. 4 shows the scanning knobs used to move each of the tube plates with its slits, mirrors, and tubes, as an integral unit. By providing scales which can be rotated and locked in position and stops placed symmetrically about the detent center position, alignment between receiver slits and spectrum lines can be checked very rapidly.

This is done by means of a profiling circuit which allows the instantaneous intensity of a spectrum line to be recorded. By moving the profiling knob of the proper tube plate to one stop and the other, the receiver slit in question is moved

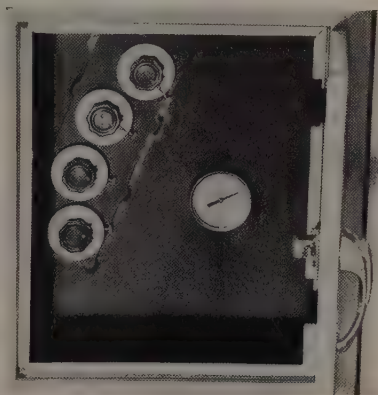


Fig. 4.

so that first one slit frame bisects the spectrum line from one side, then the other slit frame from the other side. By recording the intensity at each of these two positions for a few seconds, it can be readily determined by their equality, or lack of equality, whether the center position is the correct one. If it is not, it may be readily corrected by rotation of the scale and detent. Since any spectrum line on any tube plate can be checked in this fashion, no special manitor lines with their attendant

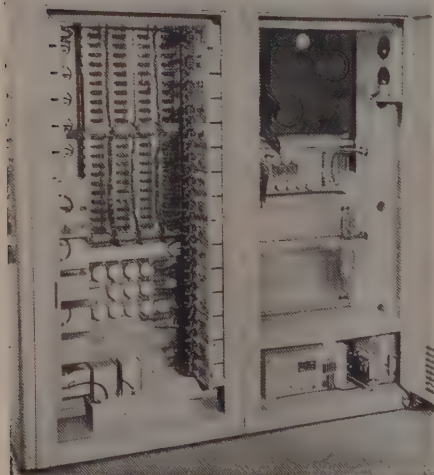


Fig. 5.

Using parallel data collection by means of many phototubes, parallel data storage units must be provided for each of these phototubes. These units are the integrators. A group of these may be seen along the right hand wall of the left half of the rear view of the recording console, shown in Fig. 5. In the lower left hand corner of this section may be seen the type of integrator required for the storage of *x*-ray information, when a Geiger counter is used as the data collecting device. Note the clean functional design of this recording console which permits easy visual inspection and simple electrical test of all units.

Fig. 6 is a front view of this recording console where again the emphasis on functional design is apparent. In the center of the left hand section is the high voltage supply which powers all phototubes. This is the latest design of self-balancing power supply which provides 1100 volts with a maximum variation of 0.02% when the input voltage is varied 30%. Its regulation factor of 2000 makes this possible and insures the utmost in stability.

equipment need to be provided. Actually, the need for monitoring this spectrometer has been greatly reduced by providing radiant panel heaters and a sensitive temperature control unit, so that the whole instrument can be maintained just a few degrees above the temperature provided by the laboratory air-conditioning system. With this system the spectrometer case is held at a constant temperature to within 0.1 to 0.2 degrees Fahrenheit.

Having shown how the design specifications have been met in the spectrometer, the recording console should next be considered.

Though data storage and phototube powering are important features, the most important function of the recording console is to provide data recording. This is done with a single electrometer type amplifier and a Speedomax recorder, by means of which data is recorded on a sequential basis. This amplifier, with its power supply, is a single subassembly mounted below the high voltage supply. This may be seen in Fig. 6 as

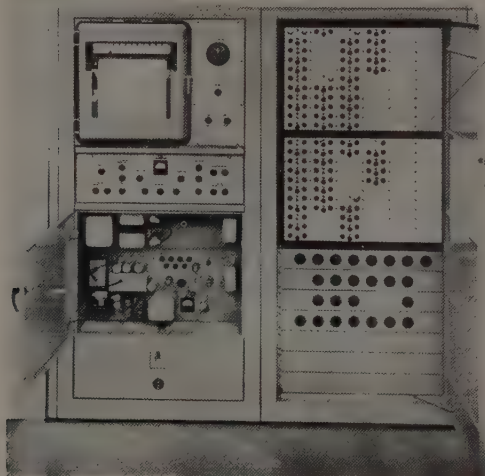


Fig. 6.

well as the Speedomax recorder which is supplied with a special sheet paper feed and a ball point pen mechanism which allows multiple copy recording.

We believe this system meets the design specification of the utmost in speed and accuracy. With it, the concentration of an element can be recorded in 1.6 sec, and thus values for ten elements can be recorded in 16 sec, for twenty in 32 sec and so on. In view of the fact that multiple copies of an inked record of the analyses can be prepared in this time so that transcription by the operator can often be avoided, it would appear that no appreciable reduction in overall speed is introduced by using the sequential system for recording. With regard to accuracy, since only a single electrometer amplifier and recorder need be considered, these may be designed for the utmost in the characteristics providing accuracy. These characteristics are long term repeatability and perfect linearity. They are obtained by intrinsic design features in the electrometer and recorder.

The electrometer developed for this application is an electronic, null balance, instrument which provides an output voltage exactly equal to the input voltage at all times. Fig. 7 illustrates the basic principle involved in this assembly. Thus essentially this instrument has perfect repeatability and linearity. Also, since it uses an electrometer type input, consisting of a vibrating condenser, it can read the voltage on each integrator condenser without removing any appreciable charge from the condenser. From the information theory standpoint, this means that the instrument can read out the values held in its data storage units repeatedly, without destroying those values by the reading process. This property turns out

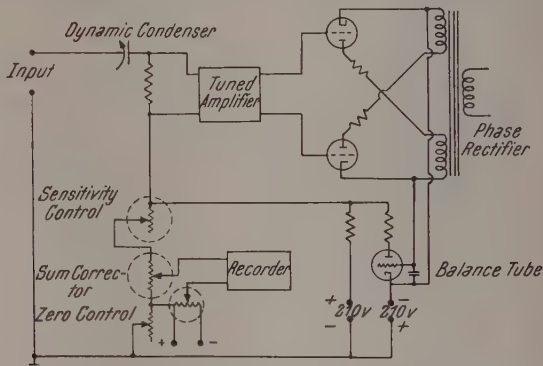


Fig. 7.

to be invaluable in standardizing the instrument against the two elements of drift present in all multiplier-phototubes – changing dark current and changing sensitivity.

The slide wire recorder utilized for read out is a mechanical null balance instrument which, because of its ready standardization, by means of a standard cell, provides both excellent short and long term repeatability and essentially perfect linearity. Its response time of slightly less than one second limits the read out speed to 1.6 sec per element.

From the foregoing it is apparent that this combination of two null balance instruments, does meet in a practical manner the specifications of the utmost in speed and accuracy for the data recording system. With regard to flexibility and adaptability, the sequential system provides the utmost in these respects as by extending the recording chain, essentially any number of elemental analyses can be recorded, and on a minimum instrument cost basis for each additional element.

In order to make this last statement a true one, it is essential that this sequential recording system not have self-imposed limitations such

as are present in stepping switches with a finite number of contacts. It is the removal of this limitation which is the basic difference between ARL's older recording systems and this new one. By setting up a stepping chain, which has in each link, the means for further stepping, no limitations exist as to the length of the chain. It is this feature more than any other which will guard against obsolescence of this design for this means that as analyses are required for more elements, or for more ranges of elements, they can be provided at a minimum in inconvenience and additional costs.

By providing two point calibration, by means of two condensers in each integrator, one of which can store a low concentration analysis, and the other a high, and by means of a separate zero and sensitivity control for each use of each phototube, the utmost in accuracy is assured. Any instrument which does not provide these two controls cannot provide the utmost in accuracy as it does not possess the means of correcting the low concentration end of the scale for changes in phototube dark current and the high end for changes in phototube sensitivity. These same two controls can also correct for changes in optical background at the spectrum line and changes in intensity of that line caused by gradual changes in the source unit or the atmospheric conditions in the laboratory. Thus the very important conclusion can be drawn that by having these two controls available, analytical curves can be developed which are invariant in shape and which will not change from day to day or week to week.

If these two controls are considered as part of a single link in the stepping chain, which also contains the means for switching these controls into the recording circuit simultaneously with switching the integrator to the amplifier, and the means for stepping to the next link in the chain, then it is apparent that these individual channel control units are really the heart of this new system. As such, they are a part of both the data recording system and the interpretation system.

Fig. 8 shows three types of plug-in channel control units; the center one representing the usual first or single range type, the left one the additional range type, and the right one the internal standard type. To the right of these units is an integrator removed from its dust-tight, sealing case.

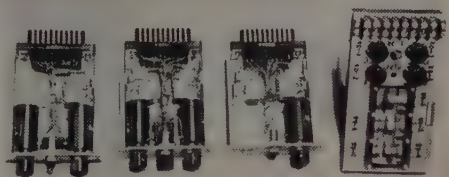


Fig. 8.

Fig. 9 shows the recording console being standardized.

From a study of the application of the optical emission Quantometer to a variety of systems of analysis, it should be apparent that the Quanto-

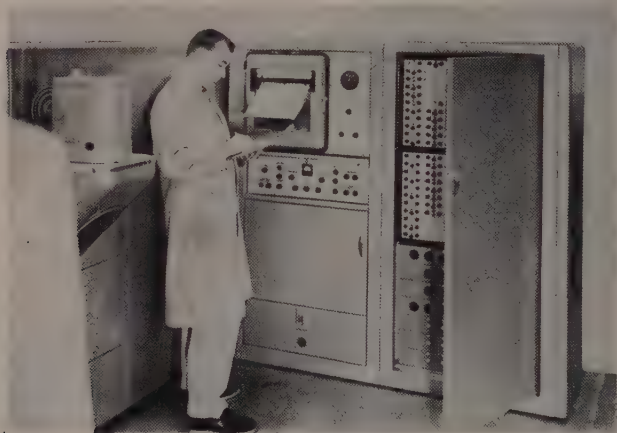


Fig. 9.

meter represents one choice out of many suggested by information theory, which provides the ultimate in speed and accuracy from the analytical point of view. The new unitized design has coupled with these features, those of flexibility and adaptability which will help to prevent obsolescence.



Fig. 10.

A complete installation for optical emission analysis is shown in Fig. 10. Here, the Multisource Unit is at the left, the two meter spectrometer in the center and the recording console at the right. This is the finest set of instruments of this type now available in the ARL line of equipment.

We are now building in Lausanne, Switzerland, a special recording console to be used with our new 1.5-m Spectrometer. This console similar

to the one shown in Fig. 11 contains 20 channels in the basic recording console itself. A channel console containing up to 120 channels can be added subsequently and in the case of very large programs a second channel console may even be added, bringing the total number of possible channels to 260.

Before completing the discussion of direct-reading instruments, some future developments should be considered. Fig. 12 shows an optical emission Quantometer to which has been added an X-ray Quantometer both of which use the same recording console. This is done by the simple procedure of providing suitable integrators in the recording console for the X-ray system, and a separate group of channel controls. In this manner either instrument is ready on an instantaneous basis for analysis. Also, since both the optical emission instrument and the X-ray instrument can gather and store information simultaneously without interference one with the other, both can be operated on practically a continuous basis. The only additional time required for X-ray analysis over emission is the less than fifteen seconds required for readout of the X-ray results whenever they are required. Appreciable savings in laboratory costs and space can be realized by employing this dual system.

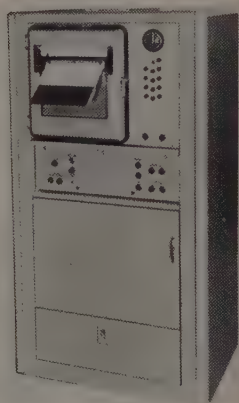


Fig. 11.

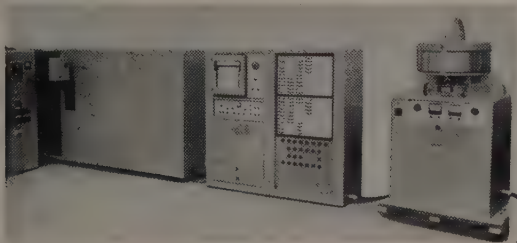


Fig. 12.

The question can be rightfully asked at this point, if the new optical emission Quantometer is as good as indicated, why would there be any need for an X-ray unit in the same laboratory? The answer is that these instruments complement each other in many respects. Optical emission methods had their first successes in the analysis of trace elements

because other methods were so unsatisfactory. Gradually by refining the instruments and methods of sampling, optical emission methods have been pushed up to include constituents at higher and higher percentages.

First chromium and nickel in stainless grades of steel up to the 18/8 were analyzed successfully, then zinc in the 30–40% range in brasses succumbed to optical emission analysis. In general it would thus appear that any alloy can be analyzed satisfactorily providing the proper sample can be brought to the optical emission Quantometer. This is the crux of the whole matter, and though no analysis can be better than the sample on which it is performed, the matter is a good deal more complicated than that simple statement would imply. A large spoon full of high alloy steel taken from a well mixed furnace may represent a proper sample of the steel in that furnace, but if that steel is allowed to cool slowly, and segregate badly, then unless all the metal in the spoon is put into solution no method of analysis, be it chemical, optical emission, or X-ray will begin to provide the proper analysis. However by chill casting such a specimen in a reproducible manner, that is by starting with the steel at a certain temperature in the spoon, and pouring a certain amount in a mold with a certain heat capacity and so on, a specimen which is proper for all three methods can be obtained. However in actual practice, something between these two extremes results. The question then is will optical emission methods or X-ray methods provide the most satisfactory analyses for certain elements which have to be controlled within certain limits.

Up to this time no detailed answers to this question have been obtained. However the fact that ARL has developed a method of stainless steel analysis using X-ray emission which is competitive from an accuracy standpoint to optical emission, where high chromium, nickel, and iron analyses are involved, demonstrates that perhaps in many cases it may be advantageous to utilize both methods so that results demonstrating the effectiveness of sampling practice as well as analytical practices may be intercompared on a continuous basis. This can be done particularly well with the flat samples recommended by ARL as these samples can first be analyzed by X-ray and then the identical surfaces can be analyzed by optical emission methods. This will work particularly well in the case of high alloy steel analyses in general, as knowledge of the exact iron content which can be obtained quite accurately by means of X-ray analysis can be used to set up the optical emission Quantometer so that truly direct-reading analyses of all other elements will immediately result. Results of chromium and nickel analysis in stainless steels, and chromium, tungsten, molybdenum, and cobalt in tool steels can then be immediately compared by the two methods and questions as to the adequacy of the sample used to produce the analysis can be settled immediately.

Such a parallel operation should provide answers to many of the sampling problems which may be limiting the usefulness of spectrochemical analyses, in general.

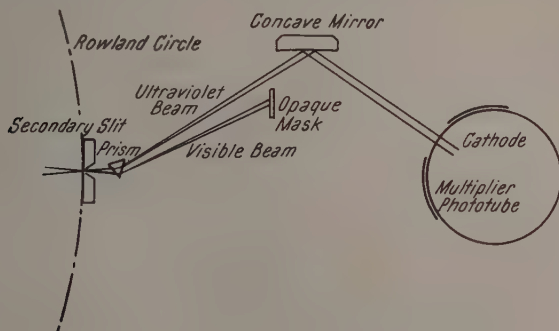


Fig. 13.

Having completed the description of these new ARL instruments, we should like to draw attention to some recent results obtained in the analysis of P in steel, using a novel optical device developed by ARL. Fig. 13 shows this device. The P line selected is 2149.1 in the second

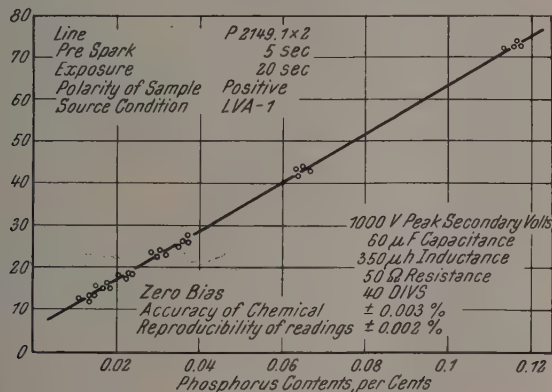


Fig. 14.

order. A primary slit width of 20 microns is used and an effective secondary slit width of 38 microns. This secondary slit is shown on the left.

We are thus able to separate the P line at 2149.1 from the Cu line at 2148.97. The light from the slit falls on a prism which serves to

separate the 2149.1 $\cdot$ 2 P line from the 4298.05 Fe line. This unwanted Fe signal is then cut off by an opaque mask. The remaining P signal is focused by a mirror on the cathode of a sensitive 1 P 28 phototube.

Fig. 14 shows a typical working curve derived using this system. 7 samples ranging in concentration from 0.013–0.02 were analyzed 28 times. The reproducibility on these 28 runs was of the order of $\pm 0.002\%$ which is better than the accuracy of a chemical analysis, which at its best, can reach 0.003%.

The present graph refers to results obtained recently on a Quantometer installed in the laboratories of the Steel, Peech & Tozer Works in Sheffield. We wish to thank the Management of Steel, Peech & Tozer for permission to reproduce the graph and the present results.

A similar optical system can be used for the analysis of C using 2296.8 Å line in the second order. We hope to be able to give definite figures as to the reproducibility and accuracy of this method of analysis of C in the near future. Investigations carried out at present are most promising.

Summary.

The first part consists in the description of the new 1.5-m and 2-m spectrometers. The difference between the old type model and the new one is that the position of the phototubes is now much more flexible and that the maximum number of phototubes can be 68 in the 2-m spectrometer and 50 in the 1.5-m instrument.

The console has been improved, although the principle of the electrical features remains the same (integrators, a. c. amplifier, recorder). The control system, however, is entirely different. Instead of using stepping switches, the new unit has polarized relays. With this new arrangement, the recording order in the various groups can be changed most readily. The maximum number of channels is 240.

In order to meet the requirements of smaller firms, we are now building a new unit containing 20 channels. With this instrument an analytical program of considerable importance can already be performed. It presents the advantage that a second console can be subsequently added to the first unit in order to increase the number of elements to be analyzed.

Recent results obtained in the analysis of phosphorus and steel using a novel optical device developed by ARL are briefly described.

Zusammenfassung.

Der erste Teil enthält die Beschreibung des neuen 1,5-m- und 2-m-Spektrometers. Der Unterschied zwischen dem alten und neuen Modell ist, daß die Lage der Photoröhren nun viel beweglicher und daß die maximale Anzahl der Photoröhren für das 2-m-Spektrometer 68, und 50 für das

1,5-m-Instrument ist. Die Konsole wurde verbessert, obwohl das Prinzip der elektrischen Einrichtungen dasselbe bleibt (Integrator, Wechselstromverstärker, Registriereinrichtung). Das Kontrollsystem ist jedoch vollständig verschieden. An Stelle von Stufenschaltern hat das neue Gerät polarisierte Relais. Mit dieser neuen Vorrichtung kann das Registrierschema in den verschiedenen Gruppen schnellstens verändert werden. Die maximale Anzahl der Kanäle ist 240. Um den Bedürfnissen kleinerer Firmen entgegenzukommen, bauen wir jetzt eine kleinere Einheit mit 20 Kanälen. Mit diesem Instrument kann schon ein beträchtliches analytisches Programm erledigt werden. Es besitzt den Vorteil, daß eine zweite Konsole zusätzlich zur ersten angebracht werden kann, um die Anzahl der zu analysierenden Elemente zu erhöhen. Neueste Analysenresultate von Phosphor und Stahl, die mit einer neuen von ARL (Applied Research Laboratories) entwickelten optischen Einrichtung erhalten wurden, werden kurz beschrieben.

Résumé.

On décrit en premier lieu deux nouveaux spectrographes à réseau de 1,5 m et 2 m. La différence entre l'ancien et le nouveau modèle tient surtout dans le fait que la position des phototubes est plus facilement réglable, le nombre des phototubes peut être 68 dans le spectrographe de 2 m et 50 dans celui de 1,5 m. Le support a été perfectionné bien que le montage électrique reste le même (intégrateur, amplificateur à courant continu, enregistreur). Le système de contrôle est entièrement différent. Au lieu d'utiliser des contacts à plots, on emploie dans le nouvel appareil des relais polarisés. Avec ce nouvel arrangement on peut changer plus facilement l'ordre d'enregistrement dans les différents groupes. Le nombre maximum de combinaisons est 240. Afin de satisfaire aux demandes de firmes moins importantes nous avons construit un appareil à 20 combinaisons. On peut cependant avec ce nouvel instrument réaliser un important programme analytique. Il présente en outre l'avantage qu'on peut lui adjoindre un second support afin d'augmenter le nombre d'éléments analysés.

On décrit enfin brièvement les résultats obtenus récemment dans l'analyse du phosphore dans les aciers grâce à l'emploi d'un montage optique étudié et réalisé par la société ARL.

Diskussion.

H. S. Meyer (Neunkirchen-Saar): Bei der Stahlanalyse von gegossenem Material stößt die Quantometrie auf keine besonderen Schwierigkeiten. Wie verhält sich dies bei ausgewalztem Material, bei dem Steigerungen in der Zusammensetzung vorliegen?

H. Barry: Unless the standards used to calibrate the instrument and the sample to be analysed are prepared in the same manner, it may be necessary to apply a correction factor to the working curves. One would expect this to be the case in comparing rolled plate to cast standards.

Betriebslaboratorium der S. A. pour l'Industrie de l'Aluminium, Usines de
Chippis, Chippis, Schweiz.

Die quantometrische Analyse von Leichtmetallen.

Von

G. Winkler.

(Eingelangt am 11. Dezember 1954.)

Die Qualitätskontrolle in einer Aluminiumhütte mit angegliederten Umschmelzereien für Reinmetall und Legierungen erheischt eine ansehnliche Anzahl Analysen, welche früher mit einem gewaltigen Arbeitsaufwand nach chemischen und kolorimetrischen Verfahren ausgeführt wurden. Im Betriebslaboratorium der Hütte Chippis brachte die Spektrographie, etwa seit 1940, eine fühlbare Entlastung. In den Jahren 1946 bis 1950 wurden 83 bis 87% aller Metallanalysen spektrographisch erledigt¹. Die Spektrographie hatte damit ihren Höhepunkt erreicht und eine weitere Rationalisierung und Beschleunigung der Betriebsanalysen war nur durch den Einsatz eines Quantometers möglich. In den Jahren 1951 bis 1953 wurde der Anteil der spektrometrischen Analysen allmählich auf mehr als 98% gesteigert, bei einem täglichen Durchsatz von zirka 800 Analysen im Zweischichtenbetrieb.

Das Analysenprogramm unseres Spektrometers umfaßt alles Roh- und Reinmetall, ferner Raffinal und Reflectal sowie die meisten Typlegierungen, wie Aldrey, Anticorodal, Avional, Aluman, Peraluman und Silafont, für alle oder die Mehrzahl der Komponenten. Eine Funkgrenze besteht für hohe Gehalte von Si, Cu, Mg und Zn, bei engen Toleranzen.

Funk- und Aufnahmebedingungen.

In Anlehnung an unsere spektrographischen Verfahren wird allgemein mit zwei Stäbchen von 6 mm $\varnothing$ und halbkugeliger Kuppe von 12 mm $\varnothing$ gefunkt. Bei Rohmetall, Raffinal und Reflectal verwenden wir zwei Metallstäbchen, bei den Legierungen ein Metallstäbchen gegen eine Graphitelektrode. Die „point to plane“-Technik, mit Graphitelektroden gegen Metallscheiben, wurde bei uns ebenfalls versucht, bietet aber keinen Vorteil.

Die Aufnahme erfolgt:

für *Raffinal*: mit bogenähnlichem Funken aus dem Multisource-unit, das heißt 950 V =, 3 A, C = 57 μ F, R = 50 Ω ,

Eichung des Registriergerätes:

100 Skt. = 0,01 oder 0,02% für Si, Fe und Cu;

für *Reinmetall*: mit Hochspannungsfunken aus dem High-precision-source-unit: 20 kV =, 7,3 A, L = 720 mH,

Eichung: 100 Skt. = 1,0% für Si + Fe,

resp. 100 Skt. = 0,2% für Cu, Ti, Mn, Mg, Zn;

für *Legierungen*: mit dem Hochspannungsfunken wie oben,

Eichung: 100 Skt. = 1% für alle Komponenten wo möglich,

resp. 100 Skt. = 2, 5, 10% für höhere Gehalte

und 100 Skt. = 0,2% für Verunreinigungen.

Für Legierungen mit hohem Si-Gehalt wird L auf 360 mH reduziert.

Genauigkeit der Analysenwerte.

Sie wurde statistisch aus den Aufnahmen für die Eichkurven erfaßt und beträgt:

bei *Rohmetall*: 1 bis 1,5% der Werte, für Si resp. Fe = 0,5%,

3 „ 4 % „ „ „ „ „ = 0,1%,

1 „ 3 % „ „ „ Verunreinigungen < 0,1%;

bei *Raffinal*: 1 „ 2 % „ „ „ Si, Fe, resp. Cu bei 0,01 bis 0,02%;

5 „ 10 % „ „ „ „ „ „ „ „ 0,001 bis 0,002%;

bei *Legierungen*: allgemein 1 bis 2% der Werte für die Gehalte der höchsten Eichprobe.

Interessehalber sei erwähnt, daß die Reproduzierbarkeit des elektronischen Systems bei Ausleuchtung der Photozellen über die Ermüdungslampe für alle Elemente zwischen 1 bis 2% der oberen Skalenwerte liegt.

Eichung des Quantometers.

Sie geschieht bekanntlich so wie bei den spektrographischen Verfahren mittels analysierter Eichproben.

Jede Analysenkurve ist durch zwei Eichpunkte eindeutig bestimmt. Die Lieferfirma des Apparates empfiehlt die Eichung des interessierenden Kurventeiles über zwei beliebig auseinander liegende Punkte vorzunehmen, unabhängig davon, ob der Nullpunkt der ganzen Kurve mit dem Nullpunkt des Meßsystems zusammenfällt. Es wird sogar empfohlen, die Empfind-

lichkeit der Anzeige innerhalb eines Kurventeiles durch Unterdrückung des Nullpunktes zu erhöhen.

Aus praktischen Gründen ziehen wir vor, die Analysenkurve durch Eichung über einen möglichst langen Bereich festzulegen. Als oberer Eichpunkt wird zweckmäßig ein Analysenwert knapp außerhalb des oberen Toleranzwertes der Legierungskomponente gewählt. Als unterer Eichpunkt kommt ein tiefer Analysenwert, der analytische Nullwert, oder der elektrische Nullpunkt des Meßsystems in Frage. Bei letzterem Verfahren wird der Nullpunkt der Eichkurve, je nach der gewählten Verstärkung, einen kleineren oder größeren positiven Wert aufweisen, der der Summe von Dunkelstrom und Untergrund des Spektrums entspricht. Der Nullpunkt der Analysenkurve kann über das Funken einer Probe aus reinstem Grundmetall ermittelt oder mittels des Nullstromkreises kompensiert werden.

Es sei hier erwähnt, daß der Dunkelstrom der Photozellen bei großer Verstärkung, z. B. 100 Skt. — 0,05%, nur wenige Skalenteile ausmacht. Der Untergrund des Spektrums dagegen ist für die verschiedenen Elemente unterschiedlich. Bei der angegebenen Verstärkung beträgt er in unserem Quantometer nur wenige Skalenteile für die Analysenlinien von Si, Fe, Cu, Mn + Mg, etwa 10 bis 15 Skt. für die Analysenlinien von Ti, Pb, Cr und Ni, und etwa 30 Skt. für die Analysenlinien von Zn und Sn. Bei geringerer Verstärkung, wie sie für die Analyse von Legierungen üblich ist, spielen Dunkelstrom und Untergrund des Spektrums keine wesentliche Rolle.

Der große, tägliche Analysendurchsatz und der häufige Wechsel der Analysengruppen bedingen einen beträchtlichen Verbrauch an Eich-elektroden. Dieses Argument trägt ebenfalls dazu bei, die Eichung für jede Legierungstypen nur mit einer analysierten Eichprobe vorzunehmen und die Nullage der Eichkurven durch das Funken einer Raffinalprobe festzulegen. Unser Verfahren hat den Vorzug, daß für jede Legierungsgruppe nur eine Eichprobe in größeren Mengen hergestellt und analysiert werden muß, während die Raffinalprobe direkt aus einem ausgewählten Ofen vergossen wird.

Für die praktische Herstellung der Eichproben werden 20 bis 40 kg Metall in einem kleinen, regulierbaren Tiegelofen unter besten Bedingungen erschmolzen und teils als Stäbchenabgüsse, teils als Preßbolzen von 60 mm $\varnothing$ und 200 mm Höhe vergossen. Die Stäbchen aller Abgüsse werden nun vorerst über eine Sollwerteichung gefunkt und die Reproduzierbarkeit ermittelt. Bei günstigem Ausfall dieser Kontrollaufnahme werden einige Steiger der Abgüsse analysiert und die Preßbolzen werden zu Drähten von 6 mm $\varnothing$ gepreßt, gezogen und gerichtet.

Einige Portionen der erschmolzenen Eichprobe werden sodann in regelmäßiger Abstufung mit reinstem Raffinal verdünnt. Diese Proben

dienen zur Aufnahme der Eichkurven. Wir haben festgestellt, daß es nicht notwendig ist, alle diese Zwischenproben auf alle Bestandteile zu analysieren. Einige Stichproben für abbrandverdächtige Elemente werden in der Regel genügen.

Über vergleichende Funkaufnahmen mußte nun noch entschieden werden, ob Drahtproben und Gießstäbchen aus der gleichen Schmelze das gleiche Funkergebnis zeitigen. In unserem Falle trifft dies für Raffinal, Rohmetall, Reflectal, Aldrey und Anticorodal zu. Andere Legierungen sind gegenwärtig in Untersuchung. Die Drahtproben sind aber, ihrer genauen Dimension und regelmäßigen geometrischen Form wegen, als Eichelektroden den Gießstäbchen deutlich überlegen.

Schließlich möchten wir feststellen, daß sowohl die Spektrographie als auch ihre neueste Entwicklungsstufe als Spektrometrie bei der Analyse von Aluminiummetall und -legierungen ein besonders günstiges Anwendungsgebiet gefunden haben.

Zusammenfassung.

Es wird über die Anwendung der Quantometrie als Routineverfahren in der Aluminiumhütte von Chippis berichtet. Abfunkbedingungen, Analysengenauigkeit, Quantometereichung und Herstellung der Eichprobe werden beschrieben.

Summary.

Quantometry as routine analysis in the Aluminium plant of Chippis. Indications are given on sparking conditions, average deviation of results, quantumeter calibration and preparation of calibration samples.

Résumé.

Un aperçu général de l'analyse quantométrique aux Usines d'Aluminium à Chippis traite les conditions d'étincelage, la précision des résultats, l'étalonnage du quantomètre et la préparation des échantillons étalons.

Diskussion.

H. Michel (Billancourt): Pour régler la sensibilité d'un circuit de quantomètre je pense que, pour être indépendant de la plus ou moins bonne homogénéité des échantillons étalons, il faut utiliser le zéro électrique de l'appareil (point bas) et un seul échantillon à forte teneur (point haut). Cet échantillon est analysé par exemple 5 fois consécutivement et l'on corrige la sensibilité du circuit — sans toucher ou réglage de zéro — de la différence entre la déviation moyenne des 5 analyses et la déviation que l'on doit obtenir. Il y a parfois intérêt à utiliser cette méthode même pour des courbes courant un grand intervalle de concentrations.

Literatur.

¹ G. Winkler, *Chimia* I/12, Dez. 1947.

Hilger & Watts, Ltd., London, England.

Recent Advances in Direct Reading Spectroscopic Analysis.

By

A. C. Menzies and J. Skinner.

With 5 Figures.

(Received November 22, 1954.)

Until the advent of the direct reading instruments made by *Hasler* and *Dietert*¹ and *Saunderson*, *Caldecourt*, and *Peterson*³, all emission spectrochemical analysis was done by photographic recording. This takes time to carry out, and often half an hour elapses after taking the photographic plate before the results are known. Then the results obtained are based on photographic photometry, an arduous and not very exact process, unless very great care is taken and many corrections are applied. The use of the photocell obviates the photographic process, and greatly shortens the work. Is therefore the photographic method obsolete? Emphatically *no*, for, as usual, each method has its optimum use. Let us enumerate briefly the occasions when the photographic method is advantageous.

1. When the samples vary greatly in composition.
2. When wavelengths are to be measured.
3. For qualitative analysis.
4. When a permanent record of all the lines is required.
5. When prime cost must be small.
6. When very faint lines indeed have to be recorded.

The direct reading method is at its best for routine quantitative analysis of chosen elements. In addition, a gain in resolution can be effected because of the absence of plate-grain.

Design of a direct reading equipment.

In commencing to design a direct reading spectrographic equipment, some basic choices must be made.

1. Scanning or Fixed Slits?

Scanning requires either a spectrograph with travelling detector, or a monochromator with moving parts. Both can be looked upon as monochromators, since, at any instant, only one line is being measured. For this, the total time spent in detecting is given by the number of lines observed multiplied by the time spent on each.

With fixed slits, as in the Applied Research Laboratories and Baird machines, one employs a number of monochromators in parallel (which may aptly be termed a polychromator). Here, the total time spent in the detection process is the time spent on one line only. This part of the process is, therefore, " n " times as fast as in scanning, if " n " is the number of lines observed.

In the scanning method, there is the advantage of using the same detector on each line so that, if the multiplier ages, compensation for this change in sensitivity must be less important. In scanning, too, there is less difficulty about having to keep the slits accurately fixed. Both these relative disadvantages of the polychromator can, however, be got over. One other advantage of the scanning system is the cheapening possible through saving on photocells and associated circuits, but this is not as great a saving as might at first be supposed, especially considered as a fraction of the total cost. Finally, the scanning method lends itself less easily to integrating the energy released by the detector over a period, and this is important because of the fluctuations.

As a result of these considerations, the outstandingly great advantages of the time and integration factors led to the adoption of the polychromator method.

2. Prism versus Grating.

Possibly because of the success of the two grating instruments above referred to, the opinion seems to have been formed in a number of quarters that direct reading methods demand a grating as the dispersing element. This is not so, and, provided the resolving power is enough for the problem concerned, and the dispersion is sufficient for the accommodation of the mechanisms for separating the rays, the dispersing means is irrelevant. It is even possible, in certain problems, to dispense with either prism or grating, as was demonstrated at the London meeting with the Metal Ratio Analyser which uses only filters.

Belief in the unimportance of choosing between grating and prism has led to the development in the authors' laboratories simultaneously of two polychromators, one having a grating and one a prism, and these will now be described.

I. Three metre grating polychromator.

This consists of two units, the spectrometer which also carries the arc and spark stand, and the electronic console.

Spectrometer.

This uses a 3-metre concave grating ruled by *Siegbahn*, and the deviations of the rays are in a vertical plane. The optical units are carried by a steel framework construction, housed in a large cabinet about ten feet long and six feet high at its highest point.



Fig. 1. Three-metre Grating Polychromator.

The general appearance is shown in Fig. 1, and the optical train is sketched in Fig. 2. Light enters the horizontal entrance-slit S and is directed by the plane mirror M on to the grating. From here it is dispersed and the chosen rays emerge through the slits, S_n and fall on concave mirrors M_1 . From these they are reflected back again in the general direction of the grating, and to one side, so as to fall on mirrors at the end of cans housing the multipliers. These cans are perpendicular to the optical plane, and contain E. M. I. type multipliers which have their cathodes deposited on the inside of the end of the envelope.

The source is imaged on the slit, while the grating aperture is focused on the multiplier cathodes by the concave mirrors M_1 . The slit being horizontal and the discharge vertical, it is possible to choose special layers of the discharge. This selection is made easy and reproducible by a special design of spark stand. Wandering of the source takes place along the length of the slit.

Temperature Compensation.

The chief part of the temperature effect in a grating spectrograph is the expansion of the grating itself, causing a coarsening of the ruling and therefore a decrease in dispersion. A fan of rays may be thought of as diverging from the grating, and at the temperature at which the slits are set, the chosen rays pass through the slits. If the dispersion decreases, the fan closes slightly, so that the rays no longer pass through

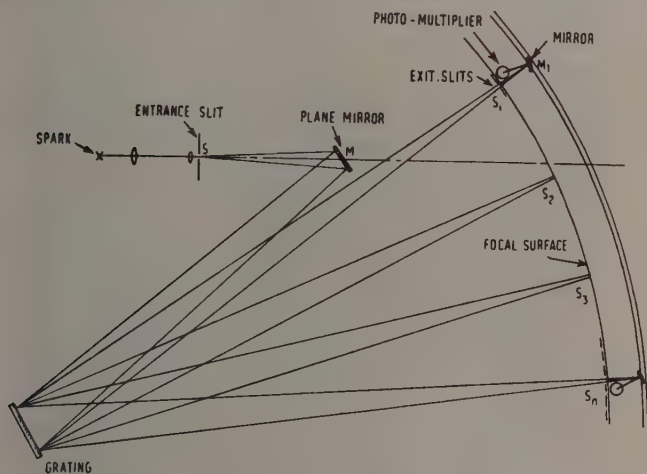


Fig. 2. Optical System of Grating Polychromator.

their slits. By retracting the grating away from the focal curve, the slits may be made once more to interrupt the rays.

Conversely, if the temperature drops, dispersion increases, the fan opens, and this is compensated by making the grating advance towards the focal curve. The moving of the grating is accomplished by carrying it on a pair of stout vertical springs and using a long bar of aluminium of calculated length to tie it to a point on the framework well in front. Owing to the expansion of aluminium being greater than that of steel, the grating automatically advances the correct amount. By adjusting the length of this bar, the compensation may be made to include also those parts of the temperature effect not due to the grating. The depth of focus is much greater than the maximum changes in focus produced by the necessary displacements of the grating. To make changes of temperature take place slowly, the case is insulated by lining it with a few inches thickness of glass-wool.

Electron Multipliers.

In this instrument we have used E. M. I. type 6094 (11-stage) multipliers, having glass envelopes, for the longer wavelengths, and type 6256 (13-stage), having quartz windows, for the shorter wavelengths. An advantage of these multipliers is excellent ratio of sensitivity to dark current. Their only disadvantage is the high cost relative to the R. C. A. type. The larger size causes no difficulty in this instrument. A further advantage of the ultra-violet type is a good transmission of the quartz window – wavelengths down to $1940 \text{ \AA}$ may be employed, and, in the first instrument made, one such multiplier gives an excellent response to $1960 \text{ \AA}$ for measurement of selenium content. While the electronic console has been designed to deal with 30 multipliers, there are 50 locations provided to allow flexibility in mounting them.

Use of plane mirror M.

This mirror is pivoted by springs about a horizontal axis, and controlled by a fine micrometer screw. Its use is to vary the angle of incidence on the grating, and so cause the rays to scan the slits. This is used when adding a slit, the new slit being correctly placed when the maximum transmission is shown for the same reading of the drum as that for which all the other rays give maximum transmission. It has sufficient travel to allow several lines to be detected, thus aiding recognition of the line which is wanted.

Conditioning of Multipliers.

It is good practice to keep the multipliers illuminated between measurements. This is done by arranging that a "shutter" drops a diffusing screen in front of the ruled portion of the grating after measurement has ceased, and the screen is illuminated by a projection lamp housed below the quadrant, and this lamp is switched on when the screen falls into place. Just before measurement begins, the lamp is automatically extinguished and the screen rises to disclose the grating rulings.

A second use of this system is in checking the sensitivity of the multipliers, since the relative response for the same light source is a measure of relative sensitivity. This check may be made from time to time, to allow corrections to be made for unequal ageing of the multipliers.

Photography of the spectrum.

It is convenient to be able to photograph any spectrum and so select lines and measure the positions of them. For this purpose a daylight loading cassette is provided, and a channel down which film is loaded.

immediately in front of the slits. This is not intended for frequent use but rather in the initial setting up of the instrument, or later conversion of its purpose.

Electronic Console.

This is illustrated in Fig. 3. A fuller account of the electronic equipment has been published by *Holmes*². Shielded leads from the multipliers are

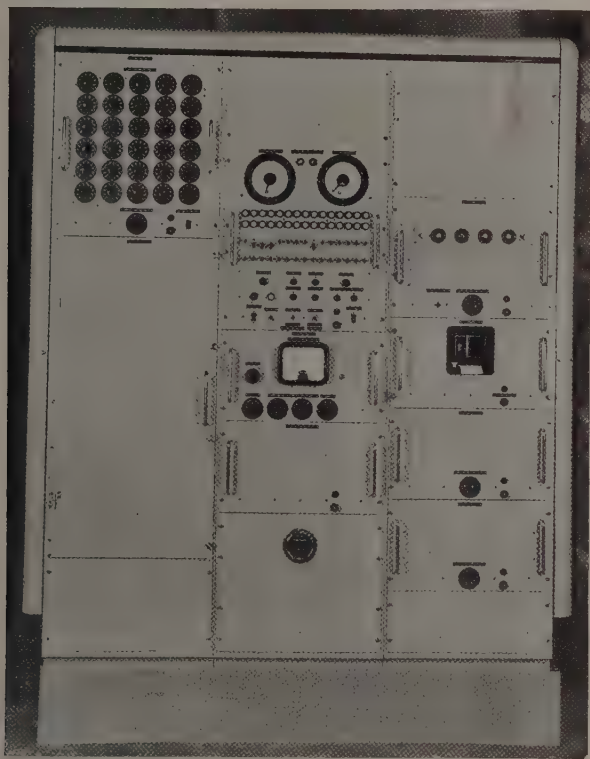


Fig. 3. Electronic Console of Grating Polychromator.

led to the console through a steel conduit, fixed at both ends. The cupboard on the left contains in a sealed enclosure 30 highly insulated condensers on which the respective charges are integrated. It also contains the relays used for joining the condensers to the multipliers, to the measuring set, and to earth, as required.

Above the cupboard are step switches, one for each multiplier, for altering the voltage applied to the multiplier dynodes, by amounts

which are reproducible. Inside the door round the corner from these are separate trimming resistances for adjusting the dynode potentials to compensate for ageing, so that the original working curves may be maintained.

In the middle section at the top are seen the clocks for setting prespark and exposure times, and immediately below a set of 30 switches, with indicator buttons showing the elements concerned. These switches are used to select those lines for which actual measurements are wanted, so as to save the time which would otherwise be spent in making measurements not required.

Below these are push-buttons and switches for various purposes, such as starting the operation, for repeating the measurement process and for joining individual multipliers to the meter shown below, which records instantaneous current ("profiling").

On the right-hand section can be seen the 4 dekatrons of a counting unit, giving numbers up to 9999. Below this is the printer which prints the number shown by the counter each time it stops, together with a number identifying the element concerned.

Scheme of Measurement.

This is unlike that of any existing spectroscopic apparatus, and the comparator used is the subject of Patent Application No. 24397 (*K. P. Rippon*). It involves what is in effect a timing method, in which the "clock" is provided by a quartz crystal oscillator. A highly stabilised D.C. current charges a condenser linearly to a potential equal to that of the integrating condenser of which the potential is required. The number of oscillations which occur during this process is counted. When the equality of potential is attained, counting stops. The oscillator has a frequency of 10000 cycles per second, so that the actual counting for one condenser takes under one second.

Since the count takes places so quickly, there is no point in "backing-off"; one has time to count from zero each time. This avoids the necessity for stabilising the backing-off. The error in reading due to drift is better than a count of one unit. The standard deviation in measuring a steady input voltage is 1 part in 8000. If one compares the counting method with the display on a recorder, assuming that on the recorder one may resolve $\frac{1}{50}$ th inch, the counter may be seen to be equivalent to a chart-width of 200 inches.

Exposure.

There is no optical shutter; the exposure is limited at the beginning by the connection of the multipliers to the integrating condensers, and at the end by one of two alternatives:

a) The right-hand clock terminates collection of charge on the condensers at a pre-set time ("clock exposure"). The counter then shows a number proportional to the intensity of each line.

b) One of the condensers is connected to the grid of the measurement valve during the exposure, together with an opposing bias of 15 volts. When the potential on this condenser balances the biasing potential, the process is terminated ("automatic exposure"). In this case, the exposure clock also runs, but now its function is to indicate the time the exposure actually took. Large variations in this time can then serve as an indication of the behaviour of the source.

The counter in this case shows a number proportional to the ratio of the intensity of the line to that of the line controlling the exposure.

Operation of the Equipment.

The fatiguing lamp is alight, and the multipliers in a condition for measurement before the apparatus is started. Electrodes are placed in the stand, the selector switches depressed for those elements which are to be measured, and the sensitivity switches set to the appropriate voltage values (e. g. the sensitivity of the multiplier for zinc set low for brass, high for "pure" copper). The alternative of clock or automatic exposure is made, and, in the former case, the exposure time is set. In either case the appropriate pre-spark period is set on the left-hand clock. The following description applies to clock-exposure.

The start button is then pressed and the following operations take place:

1. Sequence timer is switched on.
2. Fatiguing lamp switched off.
3. Printer motor begins to run.

The sequence timer then revolves, and, in its first revolution,

1. earths the integrating condensers for 5 seconds, and then leaves them isolated,
2. sets the counter to zero,
3. switches on the source unit and the prespark clock.

When the pre-spark clock reaches zero,

1. the exposure clock starts,
2. the condensers are connected to their respective multipliers. At the completion of the exposure, the exposure clock stops, the source is switched off, and the condensers are isolated.

The sequence timer runs again and makes one complete turn, taking 6 seconds, during which the zero control operates; at the end of this turn the uniselector runs to the first position for which the selector switch has been depressed. During the second turn,

1. the paper on the printer is shifted and the counter is re-set,
2. the zero-control is switched off for 3 seconds,
3. the comparator makes the count of the potential on the condenser to which it is connected,
4. the printer is operated,
5. the uniselector steps on to the next position for which the selector switch has been depressed.

Thus, the measuring of each condenser takes 6 seconds; the total time T required for the sequence of operations is given by $T = P + E + 6(n + 1)$ seconds, where P = pre-spark time, E = exposure time, n = number of lines measured.

The extra 6 seconds is due to the dummy turn of the sequence timer mentioned above.

Performance.

This instrument was designed to satisfy a specification laid down by *Milbourn*, of the Metals Division of Imperial Chemical Industries, Ltd., and it met the specification. Details of performance in routine use will be published in a paper in preparation by *Milbourn*. At this stage it can be stated that the instrument has a coefficient of variation less than 0.05% in the measurement of the ratio of two voltages from electrical inputs. The coefficient of variation in the measurement of the ratio of the intensities of two mercury lines is not more than 0.2%.

The reproducibility actually achieved in routine analysis will depend mainly on sampling procedure and source conditions.

Maintenance.

By the free use of telephone components in the construction of the electronic circuits, a high degree of dependability has been conferred upon the equipment. To assist in the easy detection of any fault, switches are provided on each main unit which can connect six points in the network of each unit to a built-in monitor. Access is provided by doors at the sides and back, and the lower chassis tip up to expose the under-sides.

II. Attachment to the Medium Quartz Spectrograph.

This is a less expensive arrangement than that described in I. Many of the features in the more ambitious instrument have, however, been incorporated in this attachment, and to shorten the description, the phrase "as in I" will be used to indicate these features.

The attachment takes the place of the plateholder in the Medium Quartz spectrograph (flat-field), and houses 11 multipliers of the R. C. A. or Mazda type. The electronic console is in box-form and stands on

the working bench. A general view of the equipment is shown in Fig. 4. From left to right are seen the simple condensed spark source, the arc and spark stand, the spectrograph, console, and meter. There is a jack-point to allow a standard recorder to be plugged in.

The meter is also attached by a jack and cord, to allow it to be placed conveniently for the operator.

Optical Arrangement.

The source is imaged on the slit, while the prism is imaged on the multiplier cathodes, by concave mirrors at the back of the attachment. In order to be able to use the condensing system as in I, an image-twister is provided which turns the images of the vertical discharge into a



Fig. 4. Direct Reading Attachment to Medium Quartz Spectrograph.

horizontal direction. Alternatively, a stand providing a horizontal discharge may be used.

The slits are arranged on a frame, and the light emerging from each slit is deflected by a small plane mirror placed near the slit on to the appropriate concave mirror from which it is deflected forwards and downwards on to the multiplier. There is a lamp which may be let in to the top of the spectrograph which can be lowered so as to send light through the slits from the direction of the camera lens, to help in correctly aligning the mirrors in the attachment.

Temperature Compensation.

The main effect of temperature in a quartz prism spectrograph is to alter the refractive indices of the prism material, and to change the angle of the prism, owing to the anisotropy of crystalline quartz. This results in changes of deviation and of dispersion. The effect in the Medium Quartz spectrograph is to move the rays in the direction of longer wavelengths, the long-wave lines on the right moving more than the short-wave ones, when the temperature rises.

This is compensated in the following manner. The two effects of temperature mentioned above oppose one another; over most of the

range, the effect of change of refractive index outweighs the angle effect. At a wavelength very near to the short wave end, the effects cancel one another, so that this ray remains fixed in spite of temperature changes. So by pivoting the frame carrying the slits about a vertical axis through the fixed ray, all the slits may be brought on to the rays in their deviated positions. The compensation is satisfactory for change of temperature from that at which the slits were fixed, up to $\pm 5^{\circ}\text{C}$. This has been checked experimentally as well as theoretically.

The angular displacement is made by rotating a drum placed at the right-hand end of the attachment. The displacement required is less than the depth of focus. To facilitate the correction, a mercury lamp is provided on the bar, and is swung into place in front of the slit.

A mercury line is passed by a special slit and falls on a multiplier, normally used for one of the elements to be analysed. (A shutter prevents the multiplier from "seeing" both lines.) This multiplier is connected to the meter so as to permit the line to be profiled, and the drum is rotated until the meter records a maximum deflection. Since all slits are correctly placed relatively to one another, setting upon one is sufficient indication of temperature compensation. It is advisable to make this temperature adjustment if the temperature alters by $1/2^{\circ}\text{C}$, but the need to do this can be greatly minimised by housing the instrument in a room in which an inexpensive amount of temperature control has been installed, e. g. to 1°C .

Conditioning of Multipliers.

These are of R. C. A. or Mazda type, chosen because of space considerations and expense. As in I, a fatiguing lamp is provided which is illuminated between exposures. In this case, the lamp is placed at the left of the attachment and shines down a perspex rod which runs the whole length of the box. The rod is encased in an opaque material, in which holes are made at intervals to let light fall on the multipliers, each having its separate hole. Thus all the multipliers receive light from the same lamp, in amounts controlled relatively.

This light can be used also for checking relative sensitivities of the multipliers from time to time, and since the same lamp is used for all the multipliers, the check is sensibly free from any effect due to variation in the lamp current.

Photography of the Spectrum.

The attachment can be lifted off, the plateholder substituted, and it can later be replaced. This is convenient when it is desired to add new slits, and at the beginning when the instrument is being set up. It is found that this can be done without upsetting the relative placings

of the slits, and all that is required is to operate the temperature-compensation control as in the previous paragraph.

It is not recommended as a frequent practice, however, because of the time required to allow the multipliers to return to their previous

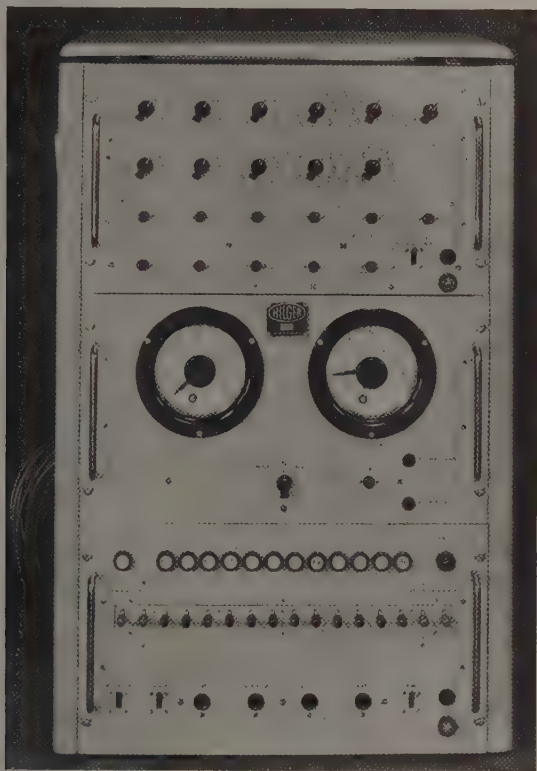


Fig. 5. Electronic Console for Attachment to Medium Quartz Spectrograph.

condition, especially in view of the small expense, and greater convenience, of an extra spectrograph.

Electronic Console:

As in I, currents from the multipliers charge their respective condensers, and their potentials are subsequently measured. The exposure may be limited both by clock exposure and by automatic exposure.

The panel (see Fig. 5) carries the step-switches and trimmers at the top, and below these are the clocks.

Below the clocks are the selector-switches, and below these the various control buttons and switches, performing the same functions as in I.

The measurement is made more simply than in I. by the use of a balanced valve voltmeter, and the display is on a microammeter with a large scale. A standard recorder can also be plugged in, so that permanent records can be obtained. The recorder can also conveniently be used for recording burn-off curves.

The way of working found most rapid is to take down the indications of the meter as they come, but simultaneous use of the pen recorder allows the recorder chart to be kept as confirmation.

With this apparatus the process occurs quite automatically after pressing the starting button, the sequence-timing being provided by relays. The average measurement time for each element is about five seconds. The total time required for a series of measurements is about the same as for I.

Maintenance.

As in I, highly dependable telephone components have been freely used in the construction.

Performance.

An indication of the sort of analytical precision which can be obtained with the instrument is given by the measurements below, which were made on routine samples taken for alloy control purposes.

a) An Aluminium casting alloy (Flat Samples).

Element	% Concentration	Standard Deviation
Copper	0.1	± 0.004
Magnesium	0.1	± 0.002
Silicon	11.65	± 0.18
Iron	0.56	± 0.012
Manganese	0.32	± 0.006
Nickel	0.1	± 0.008
Zinc	0.25	± 0.006
Lead	0.12	± 0.003
Tin	0.06	± 0.004
Titanium	0.06	± 0.002

b) Another Aluminium alloy, this time cast in rod form, was examined for a limited number of elements.

Element	% Concentration	Standard Deviation
Copper	1.54	± 0.037
Magnesium	0.154	± 0.0034
Silicon	2.54	± 0.046
Iron	1.13	± 0.012
Nickel	1.10	± 0.020
Titanium	0.125	± 0.001

c) A series of flat magnesium samples yielded the following results:

Element	% Concentration	Standard Deviation
Iron	0.0155	± 0.00065
Manganese	0.009	± 0.00012
Copper	0.024	± 0.00045
Nickel	0.015	± 0.0006
Aluminium	0.0078	± 0.001
Beryllium	0.0038	± 0.00018

At higher concentrations the following results were obtained.

Element	% Concentration	Standard Deviation
Aluminium	4.82	± 0.055
Zinc	3.5	± 0.084
Manganese	1.86	± 0.023

An example of analysis of a different kind made with this instrument was the estimation of additives in lubricating oil. The elements to be determined were barium, calcium, phosphorus and zinc, in the concentration ranges 0.015 to 0.5%. The intermittent a. c. arc was used between a graphite counter-electrode and a graphite wheel, turning while dipping in a dish.

Slits were set on appropriate lines of the four elements, and the ratio taken against the background of the arc.

As a result, the standard deviations at the lowest concentrations were as follows:

Element	% Concentration	Standard Deviation
Ba	0.025	± 0.0016
Ca	0.018	± 0.0008
P	0.017	± 0.0006
Zn	0.017	± 0.0028

Acknowledgements.

The design and investigational work which led to the development of these two instruments was the work of a large team: Messrs. *J. Skinner*, and *D. J. Webb* (spectroscopic); Messrs. *F. Holmes*, *K. P. Rippon*, *D. S. Larnier*, *P. V. Jermy*, *S. C. Collins* (electronics); Messrs. *J. W. Perry*, *G. E. Fishter* (optical). The general mechanical design was carried out by Messrs. *J. H. Dowell* and *W. S. J. Wodhams*.

With special reference to the 3-metre instrument, constant encouragement and friendly criticism was given by Mr. *M. Milbourn*, of Imperial Chemical Industries, whose readiness to provide samples and analyses, and experience of routine industrial analysis greatly assisted the work. This instrument is now in operation in his laboratory.

Summary.

After describing the basic considerations which led to the choices made in the designs, a description is given of two new instruments.

The first described is a three-metre grating instrument with electronics suitable for use with thirty electron multipliers of E. M. I. type. Spectral lines down to 1940 Å in wavelength may be used. Automatic temperature compensation is provided. The charges are integrated on condensers, and a counting technique is used to measure the potentials acquired. The numbers are shown on a four-stage dekatron counter, and they are simultaneously printed on a paper strip.

The second is an attachment to be added to a Medium Quartz spectrograph, and it carries eleven electron multipliers. The currents from these charge condensers, and the potentials are measured with a balanced valve voltmeter. Display is made on a microammeter, and a pen recorder may be used in parallel, if desired.

An indication of performance is given for each instrument.

Zusammenfassung.

Auf Grund theoretischer Überlegungen, die einleitend auseinandergesetzt werden, wurden die beiden hier beschriebenen Instrumente konstruiert. Deren erstes ist ein 3-m-Gitterinstrument mit Vorrichtungen, die die Verwendung von 30 Multipliern der E. M. I.-Type gestatten. Es können hier noch Spektrallinien bis 1940 Å verwendet werden. Automatische Temperaturregelung ist vorgesehen. Die Ladungen werden in Kondensatoren integriert, die erhaltenen Potentiale mittels einer Zähltechnik gemessen. Die Zahlen werden auf einem vierstufigen Dekatronzähler registriert und gleichzeitig auf einem Papierstreifen abgedruckt. Das zweite Gerät ist eine Zusatzvorrichtung für den „Medium-Quarz-Spektrographen“ und trägt 11 Elektronenmultiplier. Die Ströme der Ladekondensatoren und die Potentiale werden mit einem Röhrevoltmeter gemessen. Abgelesen wird auf einem Mikroamperemeter. Außerdem kann auf Wunsch ein Tintenschreiber verwendet werden. Die Leistungsfähigkeit jedes der beiden Instrumente wird beschrieben.

Résumé.

On décrit deux nouveaux spectrographes après avoir exposé les raisons de principe qui ont conduit au choix de ces modèles.

Le premier appareil décrit est un instrument à réseau de 3 mètres, avec les circuits électroniques nécessaires pour 30 multiplicateurs d'électrons du type E. M. I. On peut employer les raies spectrales jusqu'à la longueur d'onde 1940 Å. On a assuré la compensation automatique de l'effet de température. Les charges sont intégrées par des condensateurs; on mesure les potentiels par une technique de comptage. Les nombres sont visibles sur un compteur à 4 étages et imprimés simultanément sur une bande de papier.

Le second appareil peut être ajouté au spectrographe quartz medium et porte 11 multiplicateurs d'électrons. Les courants obtenus chargent des condensateurs; les potentiels sont mesurés avec un voltmètre à lampes. On fait les lectures sur un microampèremètre; on peut employer en parallèle un enregistreur à plume. On donne pour chaque appareil des indications sur les performances réalisées.

Diskussion.

H. *Milbourn* (Witton/Birmingham.): I am in the fortunate position of being able to compare directly an A. R. L. Quantometer with a Hilger Large Polychromator. In general terms, the two instruments are equivalent with aspect to stability, reliability, ease of operation, and maintenance, which is not a great problem in either case. The Quantometer has the better arrangements for setting calibration curves, whereas the Hilger instrument has a more versatile optical system, better photo-cells and a larger measurement scale. Both instruments measure accurately the intensities of radiations presented to them, but correlation of such measurements with composition introduces considerations of samples and discharges, which are different for each analytical problem. Sensitivity and precision are probably the same in the two instruments, with a slight bias in favour of the polychromator.

References.

- ¹ *M. F. Hasler* and *H. W. Dietert*, *J. Opt. Soc. Amer.* **34**, 751 (1944).
- ² *F. Holmes*, *J. British Inst. Radio Engineers* (1954). (In the press.)
- ³ *J. L. Saunderson*, *V. J. Caldecourt* and *E. W. Peterson*, *J. Opt. Soc. Amer.* **35**, 681 (1945).

Akademie der Wissenschaften, Chemische Abteilung, Moskau, USSR.

Untersuchungen über die Intensität der Ramanlinien.

Von

P. Schorygin, L. Kuzina und L. Ositjanskaja.

(Eingelangt am 9. Dezember 1954.)

In älteren Arbeiten über den Ramaneffekt wurde den Linienintensitäten zumeist keine große Bedeutung beigemessen; diesbezügliche Angaben erfolgten vorwiegend auf Grund subjektiver Schätzungen der Schwärzung und eigneten sich nur für den Vergleich innerhalb eines einzigen Spektrums.

Im Jahre 1940 wurde von einem von uns¹ auf die Möglichkeit der Festlegung einer objektiven Intensitätsskala hingewiesen und die dafür geeignete Meßmethodik ausgearbeitet. Zugrunde liegt die Voraussetzung, daß die Intensität der Ramanlinien sowohl der Intensität des Erregerlichtes als auch der Zahl der streuenden Moleküle proportional ist. Als Einheit wurde $\frac{1}{100}$ der Intensität der CCl_4 -Frequenz 313 cm^{-1} , bezogen auf gleiche Molkonzentration in der Volumeinheit, festgesetzt. Die Kenntnis objektiver Intensitätswerte ist nicht nur für die quantitative Spektralanalyse von größter Bedeutung, sondern ermöglicht auch Rückschlüsse auf die Struktur des Moleküls. Mißt man für homologe Reihen bzw. mehratomige organische Moleküle den Intensitätskoeffizienten der charakteristischen Valenzschwingung einer bestimmten, ausgezeichneten Gruppe (z. B. $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$, NO_2 , $\text{C}=\text{O}$ usw.), so weist dieser eine bemerkenswerte Konstanz auf. Dies trifft im allgemeinen auch dann zu, wenn diese Verbindungen gleichzeitig verschiedene funktionelle Gruppen enthalten².

Wie eingehendere Untersuchungen zeigten, tritt nur dann eine Abweichung von der Konstanz des Intensitätskoeffizienten auf, wenn ein wechselseitiger Einfluß von polaren Gruppen im Molekül zu erwarten ist. In manchen Fällen spricht die Intensität viel empfindlicher auf eine Wechselwirkung an als andere physikalische Eigenschaften, z. B. Frequenzhöhe, Dipolmoment, Refraktion, Parachor u. a. m.

Bei Kopplung von Zwei- bzw. Dreifachbindungen treten besonders stark ausgeprägte Intensitätsanomalien der zugehörigen Linien auf. So ist z. B. die Intensität der C=C-Linie im Butadien 10mal und im Hexatrien 100mal so groß als in den Monoolefinen; im Nitrobenzol ist die symmetrische NO₂-Valenzschwingung 30mal intensiver als in aliphatischen Nitroverbindungen. Die Linienintensität ist demnach ein wichtiges und für Strukturuntersuchungen aufschlußreiches Kriterium, das die Kopplung von Mehrfachbindungen anzeigt².

Die Wechselwirkung verschiedener Gruppen ist in eindrucksvoller Weise an p-Derivaten des Nitrobenzols zu beobachten. Der Einfluß der Substituenten auf die Frequenzhöhe charakteristischer Schwingungen ist nicht groß, deren Intensitätskoeffizienten ändern sich jedoch stark. Die Tabelle 1 enthält für p-Nitrobenzolderivate in der 1. Spalte das Symbol des veränderlichen Substituenten, in der 2. die Verschiebung der symmetrischen NO₂-Valenzfrequenz ($\Delta\omega$) gegen das Nitrobenzol ($\omega = 1348 \text{ cm}^{-1}$), in der 3. den zur NO₂-Linie gehörigen Intensitätskoeffizienten (I_{NO_2}) und in der 4. Spalte die Änderung des

Tabelle 1. p-Derivate des Nitrobenzols,



	Änderungen der NO ₂ -Frequenz $\Delta\omega$	I_{NO_2}	$\Delta\mu$
NO ₂	+ 9	—	—
CN	+ 4	—	—
CHO	0	900	0
NH ₃ ⁺	+ 4	< 1000	—
H	0	900	0
Cl	1	1200	+ 0,2
Br	+ 3	1200	+ 0,2
CH ₃	— 2	1300	+ 0,1
OCH ₃	— 4	4000	+ 0,5
OH	— 5	4000	+ 0,7
NH ₂	— 13	20000	+ 0,9

Dipolmomentes ($\Delta\mu$) bezogen auf das Monoderivat (vektoriell aus Literaturangaben berechnet). Die Messungen erfolgten bis auf eine einzige Ausnahme an Lösungen in Benzol; die Genauigkeit der Frequenzmessung beträgt $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, erhöhen elektronegative Substituenten die NO₂-Frequenz, während elektropositive sie herabsetzen, die Intensität aber auf ein Mehrfaches steigern.

Der geringe Einfluß der NH₃⁺-Gruppe auf die Intensität ist auf den Umstand zurückzuführen, daß beim Übergang von NH₂ zu NH₃⁺ das Stickstoffatom seine Tendenz zur Elektronenabgabe verliert, somit eine Wechselwirkung mit der Nitrogruppe nicht mehr stattfindet.

Führt man in ein Nitrobenzolkörmöl einen Substituenten in Ortho-Stellung ein, so hat dies ein Auslenken der NO₂-Gruppe aus der Ebene des Benzolringes und eine Störung der Wechselwirkung zwischen NO₂

und Ring zur Folge. Die Intensität der Ramanlinien reagiert viel empfindlicher auf eine Störung der ebenen Struktur als etwa die Frequenz. Letztere ändert sich bei Einführung einer Methylgruppe nur um 1 cm^{-1} , liegt also ebenso wie die Änderung des Dipolmomentes noch innerhalb der Versuchsgenauigkeit, die Intensität der NO_2 -Linie jedoch sinkt auf den halben Wert!

Tabelle 2 enthält NO_2 -Frequenzen (ω), die für verdünnte Lösungen in Benzol erhalten wurden, die Frequenzverschiebung ($\Delta\omega$) gegen Nitrobenzol (1348) und die Intensitätskoeffizienten der NO_2 -Schwingungslinie (I_{NO_2}).

Tabelle 2.

Substanz	ω	$\Delta\omega$	I_{NO_2}
Nitropropan	1382	+ 34	30
2,6-Dichlornitrobenzol	1367	+ 19	40
Nitromesitylen	1365	+ 17	250
o-Chlornitrobenzol	1354	+ 6	300
o-Nitroanisol	1354	+ 6	600
o-Nitrotoluol	1349,5	+ 1	500
Nitrobenzol	1348,3	0	900
o-Nitrophenol	1322	— 26	2000

Die Intensität der NO_2 -Schwingungslinie ist nun für das o-Nitrophenol nicht, wie nach obigen Ausführungen zu erwarten wäre, herabgesetzt, sondern erhöht. Dies spricht gegen eine Störung der ebenen Struktur; offenbar begünstigt die innere Wasserstoffbrücke von der Hydroxyl- zur Nitrogruppe die ebene Anordnung.

Anschließend an den experimentellen Befund sei im weiteren eine Untersuchung über die theoretischen Grundlagen der Intensität von Ramanlinien angeführt.

Nach *Placzek* gilt:

$$I \sim (\nu - \omega)^4 \cdot \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_n} \right)^2.$$

Dabei bedeutet: ν die Frequenz des Erregerlichtes, ω die Kernschwingungsfrequenz, α die Polarisierbarkeit und Q_n die Koordinate der n -ten Normalschwingung. Die Gültigkeit der *Placzekschen* Theorie ist an die Voraussetzung $\nu_e - \nu$ groß gegen ω gebunden (ν_e = Elektroneneigenfrequenz). Unter diesen Bedingungen ist $\alpha' = \frac{\partial \alpha}{\partial Q_n}$ tatsächlich fast unabhängig von ν und $I \sim \nu^4$.

Ist die Differenz $\nu_e - \nu$ nicht allzu klein, so kann man die Abhängigkeit α' von ν annähernd ermitteln, indem man eine halbklassische Berechnung durchführt, das heißt den klassischen Ausdruck für die Kernschwingungen

und den Quantenausdruck für die Polarisierbarkeit der Elektronenhülle verwendet².

Demnach ist

$$\alpha_x' = \frac{1}{h} \sum_e [N_e (|M_{xoe}|^2)' + |M_{xoe}|^2 N_e'], \quad (1)$$

wobei $N_e = \frac{2\nu_e}{\nu_e^2 - \nu^2}$ und M_{xoe} das Matrixelement der zum Elektronenübergang $o \rightarrow e$ gehörigen Dipolmomentkomponente in der x -Richtung bedeutet. Die Ableitungen nach Q sind durch Striche gekennzeichnet.

Die zweiten Glieder der Gl. (1) bewirken ein schnelleres Anwachsen von α' mit einer Zunahme von ν als die ersten. Wir möchten darauf hinweisen, daß die Faktoren, die den zweiten Gliedern der Gl. (1) entsprechen, seinerzeit von *Placzek* nicht berücksichtigt wurden. Sowohl theoretische als auch experimentelle Untersuchungen, die von uns in dieser Richtung angestellt wurden, sprechen für die überwiegende Bedeutung des zweiten Anteils in Gl. (1) bezüglich der Intensität; nähere Einzelheiten s. bei *Schorygin*³.

Aus Gl. (1) folgt für Annäherung von ν an ν_e bei Valenzschwingungen im einfachsten Fall

$$\alpha' \sim \frac{\nu_e^2 + \nu^2}{(\nu_e^2 - \nu^2)^2}$$

und somit

$$I \sim \nu^4 \frac{(\nu_e^2 + \nu^2)^2}{(\nu_e^2 - \nu^2)^4}. \quad (2)$$

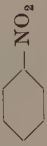
Außerdem ist natürlich für I noch die Wahrscheinlichkeit des Elektronenüberganges zu berücksichtigen.

Im allgemeinen stimmen bei Variation der Erregerfrequenz die beobachteten Intensitätsänderungen befriedigend mit Gl. (2) überein⁴. Bei Kopplung von Doppelbindungen wächst die Intensität rascher mit ν an als für nichtgekoppelte.

Die starke Abhängigkeit der Intensität der Ramanlinien von $\nu_e - \nu$, wie sie schon aus Gl. (1) zu ersehen ist, läßt vermuten, daß auch bei starker Annäherung der Erregerfrequenz ν an ν_0 der Absorptionsverlust des eingestrahlten Lichtes durch den Intensitätsanstieg der Ramanlinie größtenteils kompensiert wird und somit eine Beobachtung des Ramanpektrums durchaus noch möglich ist.

In diesem Zusammenhang haben wir versucht, Ramanspektren gefärbter Verbindungen durch Erregung mit der blauen Quecksilberlinie (Hg e) zu erhalten⁵. In der Tabelle 3 sind nun wieder Untersuchungsergebnisse über die symmetrische NO_2 -Valenzschwingung für einige p-Nitrobenzolderivate zusammengestellt (Genauigkeit des integralen Intensitätskoeffizienten I etwa $\pm 25\%$).

Tabelle 3.

Strukturformel	Lösungsmittel	ω cm ⁻¹	Linienintensität I_{NO_2}	Frequenz ν_e des Max. d. 1. Ab- sorptionsbande cm ⁻¹	$\nu_e - \nu$ (abgerundet)	Dezimaler Ab- sorptionskoeffizient ϵ_p
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ 	Benzol	1382	30	—	—	—
	Benzol	1348	900	38 000	15 000	—
{ Cyclohexan Benzol Methanol		1346	1 100	38 000	15 000	0,04
		1346	1 200	36 500	13 500	0,06
		1348	1 900	36 400	13 500	0,07
	Benzol	1344	4 000	33 200	10 000	0,08
	Benzol	1335	20 000	29 000	6 000	5
{ Benzol Methanol		1319	170 000	26 000	3 000	80
		1307	1 300 000	25 700	2 700	5 000
{ Cyclohexan Benzol Methanol Methanol		1330	70 000	27 600	4 600	5
		1318	300 000	25 700	2 700	170
		1307	2 000 000	25 000	2 000	8 000
		1307	~ 4 000 000*	25 000	300	20 000
	Wasser + Methanol	1285	~ 1 000 000*	24 850	150	19 000

* Hg k-Erregung.

Der Tabelle 3 ist zu entnehmen, daß mit der Zunahme der Elektropositivität des Substituenten das Maximum der ersten Absorptionsbande immer näher gegen das sichtbare Gebiet rückt und gleichzeitig die Intensität der NO_2 -Linie schnell zunimmt.

Bei Nitrodialkylanilinen in Methanollösung liegt die Erregerfrequenz ν in der Mitte der starken Absorptionsbande, weshalb hier Resonanz zwischen Lichtwelle und Moleküloszillator eintritt. Die Intensitätskoeffizienten der Ramanlinien sind hier so groß, daß der Effekt auch bei noch äußerst schwachen Konzentrationen (0,0001%) zu beobachten ist!

Im Resonanzgebiet unterscheidet sich der Effekt vom gewöhnlichen Ramaneffekt durch eine um mehrere Größenordnungen verstärkte Intensität und durch andere „Auswahlregeln“. Unter „Auswahlregeln“ ist hier zu verstehen, daß von allen möglichen Linien nur jene berücksichtigt werden sollen, deren Intensität wesentlich vom vorgegebenen Elektronenniveau abhängt.

Der im Bereich der Absorptionsbande beobachtete Ramaneffekt ist aber als eine besondere physikalische Erscheinung anzusehen und müßte als Resonanz-Ramaneffekt bezeichnet werden. Eine wichtige Eigenschaft der erörterten Streuung ist die kleine Halbwertsbreite der Linien, die die Werte der gewöhnlichen Ramanlinien nicht überschreitet.

Eine kritische Betrachtung über die Möglichkeit des Überganges des Ramaneffektes in Resonanzfluoreszenz läßt erkennen, daß ein solcher höchstens bei Gasen (mit einfachen Molekülen) stattfinden könnte.

Um experimentell festzustellen, welche Eigenschaften der Absorptionsspektren für die Beobachtung von Ramanspektren im Bereich der Absorptionsbanden von Bedeutung sind, wurden einige Untersuchungen an Lösungen gefärbter organischer Verbindungen durchgeführt. Diese Versuche ergaben, daß Ramanspektren im Bereich sehr intensiver und breiter Absorptionsbanden anscheinend leichter erhalten werden können, als im Bereich schmalerer und wenig intensiver.

Zusammenfassung.

Die Messung des Intensitätskoeffizienten charakteristischer Schwingungslinien ermöglicht weitgehende Rückschlüsse auf die Struktur des Moleküls. Es wird gezeigt, daß Kopplung von Mehrfachbindungen, Störung der ebenen Struktur usw. den Intensitätskoeffizienten einer charakteristischen Linie vielfach entscheidend beeinflussen. Der experimentelle Befund über die Abhängigkeit der Ramanlinienintensität von der Erregerfrequenz steht mit den Ergebnissen einer hierzu angestellten theoretischen Untersuchung in befriedigender Übereinstimmung. Abschließend wird der Ramaneffekt im Bereich der ersten Absorptionsbande untersucht und festgestellt, daß hier ein besonderer Effekt vorliegt, der als Resonanz-Ramaneffekt zu bezeichnen wäre.

Summary.

Far reaching conclusions regarding the structure of the molecule can be drawn from the measurement of the intensity coefficients of characteristic vibration lines. It is shown that coupling of multiple bonds, disturbance of the planar structure, etc., has a decisive effect on the intensity coefficients of a characteristic line in many cases. The experimental finding concerning the relation between the intensity of the Raman lines and the exciting frequency are in satisfactory agreement with the results of a theoretical study of this point. The Raman effect was studied in the region of the first absorption band and it was proved that a particular effect which might be termed as resonance-Raman effect, is present here.

Résumé.

On peut tirer des conclusions intéressantes concernant la structure de la molécule, des mesures des coefficients d'intensité des raies de vibration caractéristiques. On montre que le couplage des liaisons multiples, les déformations de structure plane etc..., ont un effet important dans un grand nombre de cas, sur les coefficients d'intensité des raies caractéristiques. Les résultats expérimentaux relatifs à la relation entre l'intensité des raies Raman et la fréquence d'excitation sont en bon accord avec les résultats des études théoriques. L'effet Raman était étudié dans la région de la première bande d'absorption et l'on a prouvé qu'on observe un effet particulier qui peut être considéré comme un effet de résonance Raman.

Literatur.

- ¹ P. Schorygin, J. phys. Chem. USSR **15**, 1075 (1941).
- ² P. Schorygin, Uspechi Chem. USSR **19**, 419 (1950).
- ³ P. Schorygin, J. phys. Chem. USSR **25**, 341 (1951).
- ⁴ P. Schorygin und L. Ositjanskaja, Dokladi Akad. Nauk USSR **98**, 1 (1954).
- ⁵ P. Schorygin, Isvestija Akad. Nauk USSR, ser. phys. **17**, 581 (1953).

Centre National de Recherches Métallurgiques, Section de Liège.

**Résultats pratiques de contrôle de fabrication obtenus à l'aide
de l'appareillage d'analyse directe de Radio-Synthèse.
Utilisation du faisceau réfléchi par le réseau (ordre zéro)
comme référence.**

Par

A. Hannick, A. Hans et M. Lacomble.

Avec 1 figure.

(Reçu le 14 novembre 1954.)

Au début de cet article, nous rappellerons d'abord que la S. A. Vieille Montagne a mis en service en mars 1952, en son laboratoire de l'usine d'Angleur, le premier prototype «Macq électronique» permettant le dosage simultané de 4 éléments.

Les services rendus par ce matériel ont amené la Direction de cette société à développer cette technique analytique et depuis septembre 1953, elle a mis en service un appareillage d'analyse directe «Macq électronique» analysant 9 éléments simultanément. Cet appareillage, modèle commercial complète un ensemble constitué par un spectrographe à réseau concave A. R. L. de 1,5 m de focale et une source d'excitation dont le schéma de principe est analogue à celui de la multisource américaine.

Le laboratoire de spectrochimie de la S. A. J. Cockerill comprend un spectrographe à réseau concave A. R. L. de 2 m de focale, une multisource A. R. L. et depuis deux ans, un prototype «Macq électronique» permettant le dosage simultané de 4 éléments.

Dans les deux laboratoires, le premier ordre de dispersion du réseau était en principe réservé à l'analyse par voie graphique. Toutefois, à la Vieille Montagne, Usine d'Angleur, cette méthode analytique a complètement cédé le pas à l'analyse directe; ceci n'implique pas un abandon total de l'analyse par voie graphique dans les laboratoires de la Vieille Montagne qui, par ailleurs, ont actuellement en service 5 hilger medium.

L'appareillage d'analyse directe «Macq électronique» mis récemment en service à Angleur, est principalement affecté au contrôle des éléments additionnels et résiduels dans les zincs et alliages de zinc.

Basé sur le principe de la mesure de la charge de capacités, il est prévu pour le dosage simultané de 9 éléments. Pas ailleurs, les gammes de teneurs des différents types de zinc à contrôler nous ont amenés à

Tableau I. Programmes d'analyse.

Elé- ments	Fe	Pb	Cu	Cd	Cd	Sn	Mg	Al	Cu
λ Å	3020	4057	3274	3466	2288	3175	2795	3054	5105
Pro- gramme	%	%	%	%	%	%	%	%	%
I	0,01 — 0,05	0,1 — 0,7	0,001 — 0,03	0,1 — 0,7	—	0,001 — 0,05	0,001 — 0,05	—	—
II	0,00005 — 0,01	0,001 — 0,01	0,0001 — 0,005	—	0,0001 — 0,007	0,001 — 0,05	0,001 — 0,05	—	—
III	0,01 — 0,05	0,5 — 1,5	0,001 — 0,03	0,01 — 0,1	—	0,001 — 0,05	0,001 — 0,05	—	—
IV	0,001 — 0,08	0,001 — 0,01	0,02 — 0,06	—	0,001 — 0,005	0,001 — 0,05	0,02 — 0,07	2 — 6	—
V	0,01 — 0,08	0,001 — 0,01	0,02 — 0,06	—	0,001 — 0,005	0,001 — 0,05	0,02 — 0,07	2 — 6	0,5 — 1,5
VI	0,01 — 0,08	0,001 — 0,01	0,02 — 0,06	—	0,001 — 0,005	0,001 — 0,05	0,02 — 0,07	2 — 6	2,5 — 3,5

les répartir en 6 groupes de dosage différents correspondant chacun à un type de zinc déterminé. Le Tableau I représente ces groupes et les gammes de concentration des éléments à doser.

Le dispositif électronique, une fois étalonné est prévu pour pouvoir, à tout moment, analyser un quelconque des types de zinc dont nous venons de parler. Le changement de programme se fait très simplement au moyen d'un commutateur. De plus, l'installation dispose, pour chaque élément et pour l'ensemble des 6 programmes, de 3 groupes de potentiomètres de zéro et de sensibilité.

Ceci permet d'effectuer le dosage d'un élément donné dans une gamme de concentration très étendue. Si l'action de ces potentiomètres s'avérait insuffisante, nous avons la possibilité, pour un élément quelconque de l'un de ces programmes, d'introduire des éléments de « fuite » permettant, pendant la charge de la capacité de mesure, une division du courant de la cellule à multiplicateurs d'électrons. Ceci permet, sans modifier les tensions d'alimentation de la cellule, d'analyser par exemple, le plomb avec la raie λ 4057 Å entre 0,001% et 1,5%.

En contrôle courant de fabrication, dès la réception d'un échantillon, on choisit le programme correspondant et, une fois la source enclenchée, les capacités se chargent jusqu'à l'arrêt de la source par l'intermédiaire de la capacité de référence. Ensuite, automatique-

ment, les capacités correspondant aux raies ou éléments faisant partie du programme sont successivement branchées sur l'enregistreur potentiométrique pendant une durée de 3 secondes. Le cycle terminé, la remise de l'installation s'effectue au moyen d'un bouton poussoir. De plus, l'opérateur peut, soit vérifier une des lectures après la fin du cycle, soit opérer les diverses mesures en connectant manuellement les différentes capacités au pont de mesure.



Fig. 1.

Enfin, après chaque analyse, on peut vérifier par la manœuvre d'un simple bouton poussoir, l'absence de dérive du pont et sa sensibilité, grâce à des tensions étalons appliquées à ses bornes d'entrée.

Le tracé de la droite de dosage ou l'étalonnage de l'échelle de mesure, est obtenu par l'enregistrement successif de deux échantillons standards de concentrations différentes à l'aide d'une seule capacité. Ces lectures sont ensuite reproduites au moyen de deux tensions étalons réglables appliquées au moyen d'un inverseur. Ces deux tensions restant à disposition, on peut alors agir sur les potentiomètres de zéro et de sensibilité correspondants, afin d'obtenir les lectures voulues pour le minimum et le maximum de teneurs.

La valeur des capacités de mesure utilisées est de $1/20$ de microfarad, ce qui permet d'employer, pour l'alimentation des phototubes, des tensions relativement faibles (500 à 700 V). De ce fait, le bruit de fond des phototubes est minimisé, leur durée de vie est prolongée et le rebut, à la réception, est faible. En fait, nous pouvons employer utilement 70% environ des phototubes expédiés par la R. C. A.

Notons encore que l'on peut facilement modifier les différents programmes et que l'installation utilisée à la Vieille Montagne pourrait en quelques heures être utilisée en aciérie.

Rappelons enfin que cette installation ne nécessite pas de groupe régulateur rotatif pour son alimentation, car elle possède une stabilisation permettant des variations de 170 à 250 V aux bornes d'entrée.

Les résultats obtenus au moyen du premier prototype «Macq électronique» ont été présentés dans une communication faite à Liège en février 1953. Nous ne les reprendrons pas ici et nous nous contenterons de dire que le nouveau dispositif électronique a très avantageusement remplacé l'ancien tant au point de vue commodité des manipulations qu'au point de vue qualité des résultats fournis. Nous en voyons la preuve dans la décision prise par la Direction Générale de la V. M. de doter son siège de Balen d'une installation «Macq électronique» du type en service à Angleur.

La technique analytique utilisée dans ce laboratoire consiste essentiellement en l'enregistrement d'échantillons plans (polarité négative) avec contre-électrode en graphite présentant un cône de 120° . Les conditions d'excitation fournissent une décharge à caractère d'arc répondant aux constantes électriques suivantes: capacité: 40 microfarad, self: 350 microhenries, résistance: 50Ω . Le préflambage est de 3,5 secondes et le temps de pose proprement dit est de l'ordre de 6 à 7 secondes. L'élément de référence est constitué par le faisceau réfléchi par le réseau ou si l'on préfère par le faisceau d'ordre zéro.

Nous avons été amenés à employer cette méthode quand nous avons mis au point l'analyse des zincs électrolytiques et thermiques par voie directe. En effet, nous avons tenté, à l'époque, une simple transposition de méthode graphique en méthode d'analyse directe et nous nous sommes aperçus que certaines anomalies devaient être attribuées aux raies du spectre du zinc prises comme référence. Les résultats se sont améliorés en passant à la technique du temps de pose constant. Ils sont devenus excellents quand nous avons placé le phototube de référence dans le faisceau d'ordre zéro fourni par le réseau. Notons que cette technique a été signalée dans les «New Letters» publiées par A. R. L. en février 1952 et est appliquée notamment dans le dosage des alliages de zinc par la Morris Kirkk Co de Los Angeles.

Le succès rencontré par la technique du faisceau réfléchi dans la base zinc et la souplesse remarquable de notre dispositif électronique

nous a permis de commencer pour le siège de la V. M. à Balen l'étude des bases plomb et cadmium.

Les premiers résultats obtenus sont encourageants et nous présentons, à titre indicatif, dans le Tableau II, les résultats obtenus en enregistrant 10 fois un échantillon de plomb et un échantillon de cadmium.

Tableau II.

Reproductibilité dans la base Pb.			Reproductibilité dans la base Cd.	
Bi dans Pb %	Cu dans Pb %	Cd dans Pb %	Pb dans Cd %	Cu dans Cd %
0,0235	0,0014	0,00025	0,011	0,00027
0,0240	0,0013	0,00025	0,011	0,00025
0,0245	0,0015	0,00030	0,011	0,00027
0,0235	0,0015	0,00020	0,012	0,00029
0,0235	0,0015	0,00020	0,012	0,00025
0,0235	0,0015	0,00020	0,011	0,00025
0,0220	0,0015	0,00020	0,011	0,00025
0,0235	0,0015	0,00020	0,011	0,00024
0,0240	0,0015	0,00020	0,010	0,00022
0,0240	0,0015	0,00020	0,011	0,00023

Conditions: Source: $C = 40 \mu\text{f}$, $L = 350 \mu\text{h}$, $R = 50 \Omega$.

Intervalle d'électrode: 3 mm.

Pose: 8 sec environ.

Préflambage: 3,5 sec.

Échantillon négatif.

Nous présentons également dans le Tableau III un essai de reproductibilité dans la base aluminium.

Il est intéressant de noter que tous ces résultats ont été obtenus avec des conditions d'enregistrement que nous appliquons à la base zinc. Toutefois, dans le cas de la base aluminium, nous avons dû inverser la polarité. Il est bien évident que les conditions qui ont été appliquées aux bases Cd, Pb, Al ne sont pas nécessairement les meilleures.

Nous insistons sur le fait qu'il n'est pas équivalent, même

Tableau III. Reproductibilité dans la base Al.

Fer dans Al %	Cu dans Al %
0,23	0,11
0,22	0,10
0,23	0,11
0,22	0,10
0,23	0,11
0,22	0,10
0,23	0,11
0,22	0,10
0,22	0,10
0,23	0,11

Conditions: Source: $C = 40 \mu\text{f}$, $L = 350 \mu\text{h}$, $R = 50 \Omega$. Intervalle d'électrode: 3 mm. Pose: 7 sec environ. Préflambage: 3,5 sec. Échantillon positif.

Tableau IV. Dosage de l'aluminium dans les aciers.

N° échan- tillon	Avec rate du Fer de référence		A temps de pose constant		Avec référence d'ordre zéro			Ecart maxim. en 0,001%	
	%		%		%			Fe référence	pose constant
	%	%	%	%	%	%	%		
1433	0,050	0,046	0,048	0,044	0,044	0,044	0,043	4	2
2692	0,040	0,039	0,038	0,039	0,039	0,038	0,040	2	1
3791	0,047	0,048	0,047	0,052	0,052	0,047	0,047	1	2
2689	0,035	0,034	0,033	0,035	0,033	0,032	0,032	2	2
3800	0,049	0,045	0,047	0,048	0,048	0,046	0,047	4	3
2663	0,031	0,031	0,031	0,036	0,035	0,034	0,033	0	1
2657	0,029	0,030	0,028	0,026	0,026	0,026	0,029	2	2
2666	0,032	0,031	0,030	0,031	0,031	0,028	0,029	2	1
3803	0,065	0,064	0,060	0,065	0,065	0,059	0,059	5	3
3823	0,070	0,062	0,066	0,067	0,068	0,062	0,061	8	3
1492	0,036	0,035	0,034	0,035	0,035	0,034	0,036	2	0
3960	0,059	0,058	0,057	0,068	0,065	0,057	0,059	2	3
1489	0,046	0,042	0,043	0,040	0,044	0,043	0,045	4	4
3955	0,063	0,064	0,066	0,068	0,071	0,067	0,067	3	3
1488	0,039	0,040	0,041	0,033	0,033	0,032	0,029	2	1
2690	0,047	0,039	0,040	0,043	0,046	0,043	0,044	8	3
3860	0,069	0,067	0,063	0,065	0,064	0,062	0,052	6	3
2686	0,025	0,020	0,022	0,019	0,022	0,022	0,021	5	3
3855	0,048	0,048	0,048	0,054	0,051	0,043	0,047	0	3
3799	0,064	0,062	0,063	0,061	0,066	0,067	0,062	2	6
1432	0,063	0,054	0,053	0,054	0,054	0,057	0,058	10	3
1470	0,040	0,038	0,037	0,027	0,030	0,032	0,036	3	5
3973	0,057	0,062	0,061	0,067	0,068	0,068	0,069	5	1
3970	0,058	0,055	0,054	0,058	0,062	0,059	0,057	4	4
1415	0,040	0,040	0,037	0,039	0,037	0,040	0,042	3	3
3959	0,066	0,069	0,066	0,074	0,071	0,071	0,063	3	3
3972	0,062	0,060	0,067	0,061	0,062	0,062	0,060	7	1
2667	0,027	0,026	0,035	0,025	0,027	0,021	0,019	9	2
3825	0,065	0,063	0,067	0,058	0,059	0,061	0,062	4	3
1493	0,032	0,027	0,028	0,017	0,018	0,020	0,022	5	3

No échan- tillon	Avec rate du Fer de référence			A temps de pose constant			Avec référence d'ordre zéro			Ecart maxim. en 0,01 %		
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	Fe référence	pose constant	référence ordre zéro
1	0,08	0,08	0,09	0,07	0,07	0,10	0,08	0,08	0,09	1	3	1
2	0,54	0,54	0,55	0,52	0,55	0,56	0,54	0,54	0,54	1	4	0
3	0,20	0,22	0,22	0,20	0,20	0,23	0,21	0,21	0,21	2	3	0
4	0,44	0,43	0,45	0,46	0,40	0,40	0,43	0,42	0,43	2	6	1
5	0,31	0,33	0,35	0,40	0,38	0,38	0,31	0,32	0,32	4	2	1
6	0,26	0,25	0,25	0,26	0,29	0,30	0,27	0,28	0,28	1	4	1
7	0,26	0,28	0,25	0,26	0,26	0,27	0,27	0,29	0,28	3	1	2
8	0,26	0,28	0,25	0,26	0,26	0,27	0,27	0,29	0,28	3	1	2
9	0,42	0,46	0,45	0,40	0,43	0,44	0,42	0,42	0,42	4	4	0
10	0,29	0,29	0,30	0,26	0,30	0,26	0,28	0,28	0,28	1	4	0
11	0,29	0,30	0,30	0,31	0,29	0,30	0,27	0,27	0,28	1	2	1
12	0,28	0,29	0,28	0,29	0,25	0,25	0,27	0,27	0,27	1	4	0
13	0,27	0,29	0,29	0,27	0,25	0,26	0,25	0,25	0,24	2	2	1
14	0,27	0,27	0,29	0,23	0,25	0,23	0,26	0,28	0,27	2	2	2
15	0,26	0,26	0,25	0,26	0,24	0,23	0,24	0,23	0,23	1	3	1
16	0,30	0,29	0,30	0,26	0,24	0,27	0,27	0,27	0,28	1	3	1
17	0,25	0,26	0,26	0,30	0,33	0,31	0,25	0,26	0,26	1	3	1
18	0,27	0,29	0,30	0,30	0,32	0,33	0,32	0,31	0,31	3	3	1
19	0,30	0,31	0,30	0,31	0,30	0,33	0,28	0,29	0,28	1	3	1
20	0,32	0,30	0,30	0,32	0,32	0,31	0,28	0,30	0,30	2	1	2
21	0,28	0,26	0,27	0,28	0,31	0,28	0,26	0,26	0,28	2	3	2
22	0,28	0,29	0,30	0,35	0,33	0,35	0,28	0,27	0,26	2	2	2
23	0,26	0,27	0,26	0,32	0,32	0,32	0,27	0,26	0,27	1	0	1
24	0,10	0,10	0,11	0,10	0,11	0,09	0,08	0,09	0,09	1	2	1
25	0,29	0,30	0,30	0,34	0,36	0,36	0,29	0,30	0,30	1	2	1
26	0,22	0,22	0,22	0,28	0,22	0,27	0,23	0,23	0,23	0	6	0
27	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08	0,11	0,10	0,10	0,10	0	2	0
28	0,13	0,13	0,12	0,09	0,13	0,11	0,12	0,13	0,13	1	4	1
29	0,27	0,27	0,24	0,28	0,28	0,27	0,25	0,25	0,25	3	1	0
30	0,25	0,27	0,26	0,24	0,24	0,25	0,25	0,25	0,25	2	1	0

avec une décharge stable, de travailler soit à temps de pose constant, soit avec le faisceau réfléchi pris comme référence, car, avec ce dernier, nous avons obtenu des résultats analytiques identiques avec des variations de temps de pose de l'ordre de 25%. Nous savons que des écarts de temps de pose du même ordre peuvent être obtenus en utilisant une raie du spectre de base comme référence, mais, dans ce cas, les valeurs analytiques ne sont pas nécessairement identiques.

Parallèlement à ces travaux le laboratoire de spectrochimie de la S. A. John Cockerill à Seraing a entrepris l'étude du comportement du faisceau réfléchi pris comme référence dans le cas du dosage de certains éléments présents dans les aciers.

Jusqu'à présent, ce laboratoire a principalement étudié les possibilités de cette technique dans les dosages d'aluminium et de silicium.

Les Tableaux IV et V donnent la comparaison entre les résultats analytiques obtenus en utilisant comme référence, soit une raie du fer, soit le faisceau réfléchi ou en enregistrant à temps de pose constant. Notons que, dans chaque méthode, les échantillons ont été enregistrés trois fois.

Les écarts maxima entre les valeurs analytiques d'un même échantillon montrent, comme précédemment, la supériorité du faisceau réfléchi employé comme référence.

Notons que les dosages d'aluminium ont été effectués sur produits finis à partir d'échantillons découpés dans des tôles de 30 mm d'épaisseur. Dans ce cas, le silicium joue le rôle d'agent désoxydant. Dans le cas du dosage du silicium, les dosages ont été effectués à partir d'échantillons prélevés sur des barres forgées à partir de lingots coulés au four électrique. A titre indicatif, signalons que les conditions d'excitation sont:

Pour l'Aluminium multisource A. R. L.; Conditions: $C = 10 \mu\text{f}$, $L = 360 \mu\text{h}$, $R = 5 \Omega$; Intervalle d'électrode: 1 mm; Échantillon positif; Contre-électrode en graphite (cône 120°); Préflambage: 5 sec; Pose: environ 20 sec.

Pour le Silicium multisource A. R. L.; Conditions: $C = 40 \mu\text{f}$, $L = 360 \mu\text{h}$, $R = 50 \Omega$; Intervalle d'électrode: 3 mm; Échantillon positif; Contre-électrode en graphite (cône 120°); Préflambage: 5 sec; Pose: environ 20 sec.

Enfin, nous signalons que, dans le cadre de ces recherches, l'un d'entre nous présentera dans la première semaine de septembre, au XVII^e Congrès de Chimie Industrielle de Bruxelles, une étude statistique sur la comparaison des méthodes analytiques et spectrales du dosage de l'aluminium dans les aciers.

Nous concluerons en disant que l'ensemble des résultats que nous avons présentés, montre, pensons-nous, tout l'intérêt de l'utilisation comme référence du faisceau d'ordre zéro, aussi, comptons-nous poursuivre nos essais dans ce sens.

Pour terminer, nous nous faisons un plaisir de remercier Monsieur *L. Charlet* du laboratoire de Cockerill et Monsieur *J. Bleus* du laboratoire de la Vieille Montagne qui ont effectué les différentes expériences et pris une part active à la recherche proprement dite.

Résumé.

Dans cet article, les auteurs décrivent l'appareillage d'analyse directe «Macq électronique» — type commercial — fabriqué par la firme Radio-Synthèse de Bruxelles et exposent les résultats analytiques qu'ils ont obtenus, en collaboration avec le Centre National de Recherches Métallurgiques de Liège, dans les laboratoires de spectrochimie de la S. A. Vieille Montagne, Usine d'Angleur, et de la S. A. John Cockerill à Seraing. Ils montrent également que leurs résultats analytiques sont sensiblement améliorés quand ils utilisent comme référence le faisceau d'ordre zéro réfléchi par le réseau du spectrographe.

Zusammenfassung.

Die von der Firma Radio-Synthèse, Brüssel, hergestellte, handelsübliche, direkt anzeigende Apparatur „Macq électronique“ wird beschrieben. Die mit Hilfe dieser Apparatur in Zusammenarbeit mit dem „Centre National de Recherches Métallurgiques“ in Lüttich in den Spektral-Laboratorien der S. A. Vieille Montagne, Werk d'Angleur, und der S. A. John Cockerill, Seraing, erhaltenen analytischen Ergebnisse werden bekanntgegeben. Es wird gezeigt, daß diese Resultate wesentlich verbessert werden, wenn man das vom Gitter des Spektrographen reflektierte Lichtbündel nullter Ordnung als Bezug verwendet.

Summary.

The authors describe the direct reading analytical apparatus “Macq électronique”—commercial type, manufactured by the firm Radio-Synthèse of Brussels. They report the analytical findings obtained by them in collaboration with the Centre National de Recherches Métallurgiques de Liège, in the spectrochemical laboratories of the S. A. Vieille Montagne, Usine d'Angleur, and the laboratory of S. A. John Cockerill at Seraing. They likewise show that their results are definitely improved when they use as reference the beam of zero order reflected by the grating of the spectrograph.

Laboratoire de chimie minérale, Université de Louvain (Belgique).

Détermination spectrale du phosphore et du carbone dans les aciers par la méthode de profilage.

Par

R. Breckpot et Z. Hainski*.

Avec 4 Figures.

(Reçu le 17 novembre 1954.)

La plupart des appareils pour l'analyse spectrale à lecture directe réalisés jusqu'à présent sont fort complexes et tendent à le devenir de plus en plus. Il a paru utile de ce fait, d'étudier un montage extrêmement simple tant du point de vue de l'optique que de l'électronique et de la réalisation mécanique. L'appareil que nous décrivons tend à apporter une solution à ce problème. Il a été conçu avec l'idée d'effectuer l'analyse en profilant les raies analytiques et pour le dosage du P de séparer le P et Cu de façon à éviter les interférences.

Le spectrographe.

On peut discuter des mérites respectifs du prisme et du réseau comme moyen dispersif. Le prisme a l'avantage d'une durée de vie illimitée et d'une très grande luminosité. De plus, grâce à l'emploi d'une lentille de chambre appropriée on a pu atteindre ici une dispersion considérable qui, dans les régions de l'ultraviolet convenant pour le dosage du phosphore et du carbone, dépasse celle des grands réseaux utilisés en analyse spectrale métallurgique.

L'équipement optique réalisé par la Société d'Optique et d'Instruments de Précision à Gand comporte un prisme classique, type Cornu, en quartz de 58 mm de base dont le pouvoir de résolution théorique pour 2136 Å est 66000. La collimatrice et la lentille de chambre ont respectivement des focales de 55 et 114 cm pour la même longueur d'onde d'où résulte

* Les recherches ont été effectués sous les auspices de l'I. R. S. I. A. (Institut pour l'encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture) et du C. N. R. M. (Centre National des Recherches Métallurgiques) Section Hainaut.

une dispersion, calculée perpendiculairement à l'axe optique, de 3,8 Å/mm. Cet ensemble est fixé rigidement sur un plateau au centre du spectrographe. Pour éviter la perte de lumière inhérente à l'emploi de miroirs on a renoncé au repliement de l'optique ce qui aurait diminué sensiblement l'encombrement total. On a donc maintenu la disposition classique avec fente d'entrée à une extrémité et dispositif récepteur à l'autre, la dimension de l'ensemble est ainsi de 280 sur 62 cm. Un châssis métallique extrêmement rigide, muni de 3 points d'appui antivibratoires, supporte l'ensemble.

La fente profilante.

La fente est d'une construction spéciale puisque c'est grâce au mouvement de va et vient dont on l'anime que l'on peut appliquer le procédé de profilage.

Dans ce but elle est montée sur un chariot mobile le long d'un axe rigide perpendiculairement à l'axe optique de la collimatrice. Une vis sans fin commandée par un moteur avec réducteur et inverseur attaque le chariot sans jeu et permet le mouvement de profilage dans l'un ou l'autre sens avec une amplitude de quelque 100 microns.

Le résultat net est un déplacement latéral de tout le spectre. Les raies analytiques des éléments à doser défilent devant les fentes des cellules correspondantes qui sont fixées à demeure le long de la courbe focale et simultanément inscrivent leur profil d'intensité sur un galvanomètre scripteur.

Ce dernier ne peut évidemment être relié qu'à une cellule à la fois. On conduit les opérations de façon qu'à chaque « balayage », aller ou retour, une des raies analytiques se trouve profilée, ce qui demande de 20 à 30 secondes par raie suivant l'étendue du « voisinage » de la raie que l'on doit éventuellement parcourir. On peut s'assurer ainsi de l'importance d'une raie voisine capable d'interférer comme, par exemple, dans le cas de beaucoup de cuivre à côté de phosphore dans l'acier.

La méthode de profilage présente l'avantage non négligeable de diminuer dans une très large mesure les exigences, sinon critiques, imposées à un spectrographe électronique où l'image de la raie analytique doit se former exactement au centre de la fente précédant la cellule sensible.

L'influence des variations de la température ambiante est ainsi effacée dans une très large mesure. La raie peut se déplacer quelque peu vers la droite ou vers la gauche; on la retrouve inévitablement au balayage.

Lorsque la méthode d'accumulation est appliquée on peut immobiliser la fente en un point quelconque de son parcours, de façon à obtenir le centrage parfait de la raie spectrale sur la fente d'entrée des photocellules.

Les photocellules (multiplicateurs d'électrons) sont fixées rigidement dans des cylindres munis des possibilités de réglage suivantes:

1^o un réglage du parallélisme de la fente avec la fente d'entrée du spectrographe;

2^o une rotation, centrée sur l'axe vertical de la fente, pour l'orientation de la cellule;

3^o deux déplacements micrométriques, l'un le long du plan focal, l'autre dans l'axe optique de chaque raie considérée.

Seul le déplacement le long du plan focal demande une retouche éventuelle, les autres réglages n'interviennent qu'à la mise en place de l'appareil.

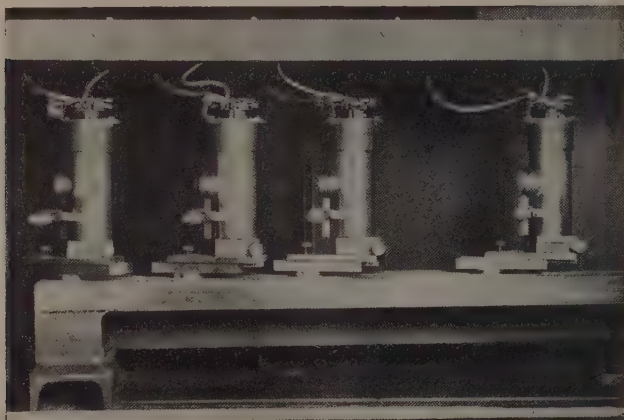


Fig. 1.

La Fig. 1 montre le placement de quatre cellules dans le plan focal, respectivement pour les raies P 2136 Å, C 2296 Å, Si 2516 Å, Mn 2933 Å*.

Lorsque l'on désire explorer une région spectrale étendue ou procéder à la prise de spectres d'absorption on peut retirer le plateau portant les photocellules et le remplacer par un autre muni d'une seule photocellule mobile le long de la courbe focale.

Le plateau des photocellules peut être remplacé par un châssis photographique à film. Le spectre que l'on peut ainsi enregistrer s'étend de 2100 à 8000 Å et à 66 cm de longueur.

Un porte-échantillon utilisable soit pour échantillons cylindriques pointus (type crayon) soit pour échantillons plans est placé rigidement à l'extrémité du spectrographe. Il est soigneusement aligné selon l'axe optique, le positionnement des échantillons est assuré par un calibre

* L'analyse de ces deux derniers éléments et éventuellement d'autres éléments encore peut être facilement combinée avec celle du phosphore et du carbone mais n'est pas considérée dans la présente note.

mobile qui assure en même temps une ouverture adéquate et constante de l'espace d'étincelage ou d'arc.

Une lentille auxiliaire de quartz forme l'image 2500 Å de la source au niveau du prisme. Elle fait en même temps office de fenêtre hermétique protégeant la fente du spectrographe.

La source.

Une source capable de faire face aux diverses exigences d'un laboratoire d'analyse spectrale doit combiner les possibilités que fournit l'étincelle, l'arc intermittent et l'arc continu.

1^o *Etincelle.*

Le générateur est du type classique à étincelles « pilotées » par interrupteur tournant. Il comporte un circuit oscillant alimenté en haute tension par le secondaire d'un transformateur, dans lequel est intercalé un interrupteur synchrone permettant d'amorcer la décharge du condensateur, au moment où ce dernier a atteint son maximum, c'est-à-dire pratiquement au moment où la tension fournie par le secondaire du transformateur passe par sa valeur de crête.

On a ainsi un circuit de décharge comportant trois éclateurs en série : l'interrupteur tournant en compte deux décalés de 180°, le troisième est constitué par les électrodes d'analyse. Celles-ci sont shuntées par une résistance de valeur élevée (env. $10^7 \Omega$) dont le rôle est de reporter, avant chaque éclatement, la tension totale sur les éclateurs de l'interrupteur synchrone. La décharge se trouve ainsi facilitée et stabilisée, et dès qu'elle est amorcée, l'influence de la résistance est nulle du fait de sa valeur très élevée par rapport à l'impédance faible de l'espace ionisé entre les électrodes pendant la durée de la décharge.

Afin de faciliter le dosage du carbone dans l'acier on a choisi une valeur élevée pour la capacité (12000 cm) et diminué l'inductance au minimum, ces deux exigences n'étant pas prohibitives pour le dosage des autres constituants.

Il est néanmoins à noter que pour certains dosages, particulièrement dans le domaine des métaux non ferreux, il est préférable de pouvoir incorporer une inductance dans le circuit oscillant. Pour cette raison on a prévu la possibilité d'intercaler une self de valeur variable.

2^o *Arc intermittent.*

La source fournit un arc intermittent du type unidirectionnel piloté. Pendant une demi alternance une capacité est chargée à une tension fixe de l'ordre de 500 volts et pendant l'alternance suivante cette capacité est déchargée à travers une résistance variable, une self et les électrodes d'analyse à l'aide d'une impulsion d'amorçage de haute tension synchronisée

et de faible puissance. La synchronisation est obtenue à l'aide d'une étincelle auxiliaire par un interrupteur synchrone qui donne, à travers un redresseur, une impulsion par demi-cycle de décharge. Un filtrage approprié sépare effectivement les deux circuits.

En faisant varier la résistance, la self et la capacité et en utilisant diverses phases d'amorçage, on peut disposer d'une gamme étendue de conditions de décharge depuis la décharge à allure d'étincelle jusqu'à celle à allure typique d'arc et à des puissances variées.

3^o Arc continu.

L'arc continu est obtenu par redressement d'une tension fournie par un transformateur de 600 V.

On a la possibilité de pouvoir changer la puissance consommée entre les électrodes d'analyse. L'amorçage se fait avec le dispositif décrit pour l'arc intermittent.

La console de commande.

Toutes les commandes à effectuer pendant les analyses sont centralisées dans ce cabinet qui comporte l'alimentation des multiplicateurs d'électrons, le panneau opérationnel et l'enregistreur.

a) L'alimentation des multiplicateurs est particulièrement soignée afin d'assurer une stabilité parfaite de leur régime d'amplification. Le montage utilisé donne une tension de 1200 V avec une stabilisation en charge de moins de 0,05% pour les variations à l'entrée de $\pm 5\%$. En fait un stabilisateur de tension est intercalé à l'alimentation générale maintenant la tension à $\pm 0,2\%$ pour des variations au réseau de ± 10 à -15% et des variations de charge de 0,2 à 2 kVA.

b) La sensibilité des multiplicateurs d'électrons doit être adaptée à l'intensité des raies à mesurer. Le diviseur de tension fournit la possibilité d'ajuster la sensibilité en modifiant les tensions par dynode, celles-ci étant lues sur les microvoltmètres correspondants.

c) Sur le panneau opérationnel se trouve la clé générale, les fusibles, la commande de la source et les boutons poussoirs permettant de choisir l'élément à doser.

Certains éléments exigent une analyse à l'étincelle tandis que d'autres demandent soit l'arc continu, soit l'arc intermittent. Pour satisfaire ces besoins la commande de la source est complétée par un inverseur qui permet de choisir soit l'étincelle soit l'arc. Le choix entre l'arc intermittent et l'arc continu se fait sur le panneau avant la source même.

Le choix de l'élément à analyser est réalisé au moyen d'un jeu de boutons poussoirs et de relais qui connectent le multiplicateur de l'élément en question au scripteur et commandent en même temps, éventuellement, le déplacement de la fente profilante soit dans un sens soit dans l'autre.

Il est également prévu de pouvoir interrompre le balayage de départ. Ces manoeuvres sont facilitées par des lampes témoins.

d) L'enregistreur employé est le millivoltmètre enregistreur à potentiomètre automatique Philips type PR 2000 M. Celui-ci comprend le dispositif d'amortissement variable. Sa grande sensibilité permet d'enregistrer immédiatement le courant fourni par les multiplicateurs d'électrons.

La Fig. 2 montre une vue partielle de l'installation: source, porte échantillons, devant la lentille auxiliaire du spectrographe et console de commande.

Dosage du phosphore.

Comme il s'agissait de déterminer de très petites quantités de phosphore dans l'acier, il a fallu utiliser pour cet élément, une excitation par l'arc continu. L'émission est caractérisée ici par une courbe distillatoire évolutive dans le temps.

Celle-ci monte au début pour passer par un maximum se plaçant environ à 8—9 secondes après l'amorçage de l'arc. Elle redescend ensuite et atteint un palier peu utile analytiquement.

Dans une méthode de dosage du phosphore par accumulation, la courbe distillatoire est intégrée pour le temps constant, mais en appliquant la méthode du profilage, c'est le maximum de distillation qu'il faut saisir.

En coordonnant le profilage avec le maximum d'émission du phosphore, on arrive à réaliser des diagrammes où la raie P se détache nettement à côté de la raie Cu.

Pour le dosage du phosphore, nous avons réalisé le profilage de la raie P 2136,19 Å moins intense que la raie P 2149,11 Å, mais distante de 0,21 Å de la raie du Cu 2135,98 Å, et de 0,36 Å de la raie du Fe 2136,55 Å.

Ces deux dernières raies jouent un rôle important dans notre technique opératoire:

a) *Raie Fe 2136,55 Å*: elle sert comme point de repère du bon positionnement de la raie P. De cette façon, on peut coordonner le



Fig. 2.

balayage de la fente d'entrée avec le maximum de distillation du P ce qu'on réalise par étincelage de la raie Fe et par intercalage de l'arc après le passage du maximum de cette dernière raie. De la sorte, l'attaque

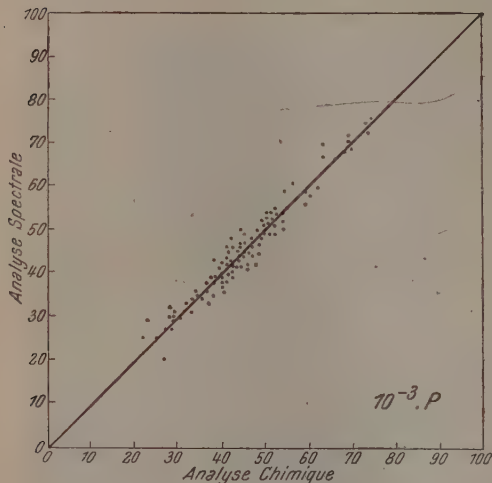


Fig. 3.

analytique de la raie P est effectuée à coup sûr, puisqu'on possède ainsi un moyen de surveillance instantanée de toute dérive éventuelle. En outre, l'intensité de la raie Fe permet un contrôle de l'émission, une sécurité pratique comparable à celle de la méthode à étalon interne ou raie pilote.

b) *Raie Cu 2135,98 Å*: la raie Cu n'influe pas sur les résultats du P pour des teneurs jusqu'au 0,3% Cu.

Une séparation moins bonne a lieu dans le cas

où le rapport P/Cu dépasse 1/10. Seul un palier marque la concentration en P, mais l'analyse reste exacte.

Afin de s'assurer qu'il n'existe pas de différence appréciable systématique entre les dosages chimiques et spectraux, on a déterminé l'écart quadratique moyen entre les valeurs chimiques et spectrales d'environ 2000 échantillons d'aciers *Thomas**.

La formule suivante a été utilisée:

$$\sigma_e = \sqrt{\frac{e^2}{N-1}}$$

dans laquelle e : écart des valeurs spectrales par rapport à la chimie; N : nombre d'échantillons analysés.

L'écart quadratique moyen absolu par rapport à l'analyse chimique est $\pm 0,0038\%$ pour le phosphore.

La Fig. 3 montre la correspondance entre les dosages chimiques et les dosages spectraux pour le phosphore.

* Ces essais ont été effectués dans les Laboratoires des Forges de la Providence à Marchienne au Pont, avec la bienveillante collaboration de Mr. M. D. E. Jonckers, chef du laboratoire auquel nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance.

Dosage du carbone.

Nous avons utilisé la seule raie intéressante C_{III} 2296,86 Å dans l'ultra-violet lointain.

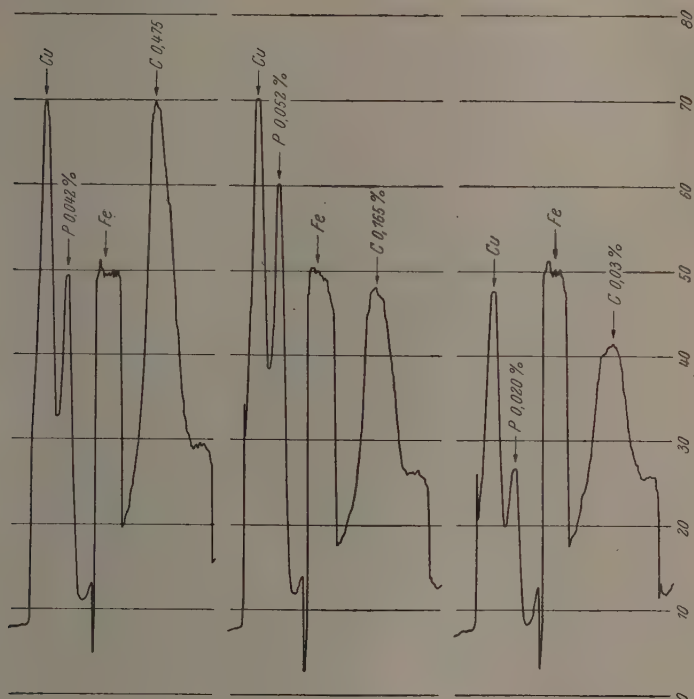


Fig. 4.

La courbe évolutive du carbone présente au début de l'émission une forte intensité qui diminue régulièrement pour atteindre après 45 secondes environ un palier d'émission stable.

C'est à partir de cet instant qu'il y a lieu d'effectuer le profilage.

Le temps de préflambage de 45 secondes du carbone est mis à profit pour effectuer le dosage du manganèse dont la courbe évolutive ne demande que 15—20 secondes pour atteindre le palier analytiquement utilisable.

L'écart quadratique moyen déterminé pour le même nombre de dosages que le phosphore est de $\pm 0,021\%$.

La Fig. 4 montre trois profilages analytiques complets comportant de droite à gauche:

- a) le profilage de la raie du carbone,
- b) le profilage de la raie repère du fer,
- c) le profilage des raies phosphore et cuivre.

Les teneurs respectives sont:

C: 0,030 0,165 0,475,

P: 0,020 0,052 0,042.

Echantillons pour analyse.

Les éprouvettes pour analyses sont constituées par des cylindres forgés de $\varnothing$ 10 mm sur 50 mm de longueur achevés par un cône de 60° , la pointe ramenée à un plat de $\varnothing$ 1 mm.

Les échantillons sont obtenus à partir d'un lingotin de 5 kg d'acier calmé à l'aluminium.

Ils sont rigoureusement sains.

Résumé.

Le pouvoir de résolution d'un prisme en quartz de dimensions moyennes (± 6 cm de base) est suffisant pour que l'on puisse doubler et même tripler la longueur focale de l'objectif sans diminuer la luminosité d'un montage électronique puisqu'on peut agrandir en conséquence la fente de sortie précédant la surface active du récepteur.

On facilite ainsi considérablement la construction et le placement des récepteurs et nos expériences ont montré qu'on réalise à très peu de frais un montage à la fois très dispersif et extrêmement lumineux. Dans l'ultra violet lointain (vers 2135 Å, région intéressante pour le dosage du P), on a une dispersion double de celle d'un réseau à 36000 et une luminosité au moins dix fois plus grande.

D'autre part, nous avons pu montrer et confirmer par une longue expérimentation en usine, qu'une source spectrale de type classique (principe *Feussner*) donne une étincelle suffisamment stable pour que l'analyse absolue soit possible et pratiquement aussi satisfaisante que l'analyse basée sur le procédé de contrôle interne, c'est-à-dire l'enregistrement de l'intensité relative par rapport à une raie de comparaison de l'élément de base.

En outre, en incorporant au récepteur un dispositif de constante temps de l'ordre de quelques secondes, il est possible de limiter le temps de stagnation sur une raie analysée et de passer à un profilage de celle-ci.

La méthode de profilage, réalisée par l'incorporation d'une fente d'entrée animée d'un lent mouvement de va et vient latéral, permet de se libérer de l'obligation d'un réglage critique et permanent de la fente de sortie sur le centre de la raie analytique.

On obtient ainsi une extraordinaire souplesse et facilité de travail mettant la méthode à l'abri de l'influence majeure des fluctuations de température si gênante en analyse électronique.

Comme il s'agissait de déterminer de très petites quantités de phosphore dans l'acier, il a fallu utiliser pour cet élément une excitation par l'arc continu. L'émission est caractérisée ici par une courbe d'allure distillatoire.

En assurant un synchronisme facile à réaliser, entre l'instant de maximum d'émission et l'instant où le dispositif de profilage atteint la position exacte de la raie P, on arrive à réaliser des diagrammes où la raie P se détache nettement à côté de la raie Cu.

La viabilité du procédé spectral proposé a été confirmée par près de 2000 analyses en laboratoire industriel pour Mn, C et P ainsi que Si.

Une nouvelle technique de préparation des échantillons pour analyse a été mise au point. Les échantillons sous forme de crayons de 10 mm de diamètre sont préparés par forgeage à chaud du pied d'un lingotin préalablement calmé à l'aluminium. Le finissage des échantillons se fait par tronçonnage, tournage et surfacage.

Zusammenfassung.

Das Auflösungsvermögen eines mittleren Quarzprismas (6 cm Basislänge) ist hinreichend, um die Brennweite des Objektivs zu verdoppeln oder sogar zu verdreifachen, ohne die Lichtstärke einer elektronischen Aufstellung zu vermindern, da man dadurch den Austrittsspalt, der vor der aktiven Oberfläche des Empfängers liegt, vergrößern kann. Man erleichtert aber auch beträchtlich die Konstruktion und Justierung der Empfänger und unsere Versuche haben gezeigt, daß man mit geringen Kosten ein Gerät bauen kann, das zugleich große Dispersion und große Lichtstärke hat. Im fernen UV (die für die Bestimmung des P interessante Region liegt bei 2135 Å) hat man eine doppelt so große Auflösung wie mit einem Gitter mit 36 000 Linien und eine Lichtstärke, die mindestens zehnmal so groß ist.

Andererseits haben wir zeigen und durch lange Untersuchungen im Werk bestätigen können, daß eine Lichtquelle vom klassischen Typ (Feussnerprinzip) einen genügend stabilen Funken gibt, um eine absolute Analyse zu ermöglichen, die praktisch ebenso befriedigend ist wie die Analyse mit innerem Standard, das heißt die Registrierung der relativen Intensität in bezug auf eine Vergleichslinie des Grundelementes.

Bringt man weiters im Empfänger eine Vorrichtung zur Konstanthaltung der Zeit (Größenordnung einige Sekunden) an, so ist es möglich, die Ruhezeit auf einer Analysenlinie zu begrenzen und zu der folgenden Meßmethode überzugehen.

Diese „Profilierungsmethode“ bedient sich eines langsam seitlich hin- und hergehenden Eintrittsspalt und erlaubt, von einer ständigen und genauen Einstellung des Austrittsspalt auf das Intensitätsmaximum der Analysenlinie abzusehen. Man erreicht dadurch ebenfalls eine außerordentliche Anpassung und Erleichterung der Arbeit hinsichtlich der die direkte Analyse so störenden Temperaturschwankungen.

Da es sich um die Bestimmung sehr kleiner P-Mengen in Stahl handelte, mußte für dieses Element eine Dauerbogenanregung gewählt werden. Die Emission ist hier durch einen Destillationsvorgang charakterisiert. Um

einen leicht herstellbaren Synchronismus zwischen dem Moment der maximalen Emission und dem Moment, wo die Meßeinrichtung die exakte Lage der P-Linie erreicht, herzustellen, bedient man sich als Kriterium des Zeitpunktes, wo sich die P-Linie deutlich von der Cu-Linie absetzt.

Die Brauchbarkeit dieser vorgeschlagenen Methode wurde durch fast 2000 Messungen des Mn, C, P und Si in Industrielaboratorien bestätigt. Eine neue Methode zur Vorbereitung der Proben wird mitgeteilt. Diese Proben in Form von Stäben von 10 mm Durchmesser werden durch Warm-schmieden eines in Aluminium gegossenen Barrens erhalten. Die Endform erhalten sie durch Schneiden, Drehen und Oberflächenbearbeitung.

Summary.

The resolving power of a quartz prism (6 cm base) is sufficient to enable the doubling or even tripling of the focal length of the objective without reducing the luminosity of an electronic mounting since in consequence it is possible to enlarge the exit slit preceding the active surface of the receiver.

In this way, the construction is considerably facilitated and also the placing of there receivers, and the authors' experience has demonstrated that with little expense it is possible to provide a mounting which is both very dispersive and extremely luminous. In the far ultraviolet (around 2135 Å, a region of interest for the determination of P) there is obtained a dispersion double that of a cell having a grating of 36 000 and a luminosity at least ten times as great.

On the other hand, they have been able to show and confirm by a long trial in the industrial laboratory that a spectral source of the classic type (Feussner principle) gives a spark stable enough for an absolute determination and practically also as satisfactory as an analysis based on the procedure of internal standard, i. e., the registration of the relative intensity compared with a comparison line of the base element.

Furthermore, by incorporating in the receiver a device giving a constant interval of the order of several seconds, it is possible to limit the time of standing over an analytical line and to pass to the following method.

This method of profilage, realized by incorporating an entrance slit, driven by a slow back-and-forth lateral movement, removes the need for any critical and permanent regulation of the exit slit above the center of the analytical line.

In this way, there is obtained an extraordinary flexibility and facility of operating, protecting the method from the major influence of the fluctuations of temperature, which are so troublesome in electronic analysis.

Since the authors were interested in determining very slight traces of phosphorus in steel, they thought it best to use an excitation by a continuous arc for this element. The emission is characterized here by a kind of distillatory behavior. By insuring a synchronism that is easily realized, between the instant of maximum emission and the instant at which the profile attains the exact position of the P line, there are obtained diagrams in which the P line stands neatly by the side of the Cu line.

The practicability of the proposed method has been confirmed by almost 2000 analyses, in industrial laboratories, for manganese, carbon, and phosphorus, as well as for silicon.

A new technique for preparing samples for analysis has been worked out. The samples, in the form of pencils 10 mm in diameter, are prepared by hot forging the bottom of an ingot previously quenched in aluminium. The samples are finished by sectioning, turning, and machining.

Aus dem Physikalischen Laboratorium der Gebrüder Sulzer A. G., Winterthur,
Schweiz.

Messung des Intensitätsverlaufes der Bezugslinien für die Analyse der Legierungen mit Eisen- Nickel- oder Kobaltbasis.

Von
W. Marti.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. November 1954.)

Mit abnehmendem Gehalt des Grundmetalles nimmt die Intensität der Bezugs- oder Grundlinie nach einer schwachen Potenzfunktion ab. Wenn diese Funktion bekannt ist, kann die Intensitätsabnahme beim A. R. L.-Quantometer über ein Potentiometer durch Vergrößerung des elektrischen Übertragungsmaßes kompensiert werden. Dadurch wird bei allen Gehalten des Grundmetalles die Grundlinienintensität auf eine konstante Größe reduziert. Die Kenntnis der Intensitäten der Basislinien ist deshalb unentbehrlich für die Analyse hochlegierter Stähle.

Um den Intensitätsverlauf der Grundlinien zu messen, wurden im Hochfrequenzofen zwei ternäre Legierungsserien A und B erschmolzen (Tabelle). Die Proben der Serie A enthalten je zirka 1% Cr, sowie Fe und Ni, die zwischen 0 und 99% variieren. Die Zusammensetzung der Serie B ist ähnlich, jedoch mit Co an Stelle von Ni. Beim Abfunken der beiden Serien wird Cr 2677 als Bezugslinie verwendet und die Intensität je einer Fe-, Ni- und Co-Grundlinie als Funktion des Grundgehaltes ermittelt. Infolge der geringen spektrographischen Streuung von Cr eignet sich dieses Element besonders gut als Bezugsintensität.

Da es beim Schmelzen nicht gelang, den Chromgehalt genau konstant zu halten (Tabelle, Kolonne 4), mußte zuerst eine Chromintensitätskurve mit Proben von möglichst gleichem Eisengehalt hergestellt werden. Als Anregungsbedingung wurden 1000 V, $10\ \mu$ F, $5\ \Omega$ und $120\ \mu$ Hy gewählt und zur Intensitätsmessung das „A. R. L. Industrial Research Quantometer“ verwendet. Die Cr-Hilfskurve ist in Abb. 1 dargestellt.

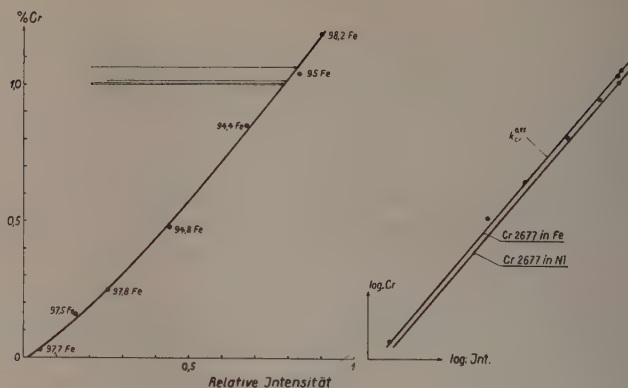


Abb. 1.

Tabelle der verwendeten Eichproben.

	1	2	3	4	5
	Charge Nr	Fe %	Ni %	Cr %	Co %
A	1961	98,6	0	1,03	0
	1932	89,3	8,92	1,03	0
	1933	69,7	28,8	1,06	0
	1934	49,6	48,8	1,01	0
	1935	29,7	68,6	1,00	0
	1936	9,9	88,1	1,00	0
	1937	0	98,3	1,01	0
B	1961	98,6	0	1,03	0
	1962	89,2	0	1,02	8,8
	1963	69,5	0	1,04	28,5
	1964	52,4	0	1,08	45,9
	1965	29,9	0	1,065	68,4
	1966	10,2	0	1,07	88,3
	1967	0	0	1,10	98,0

Bei allen folgenden Eichkurven wurden die Meßpunkte im doppelt logarithmischen Koordinatensystem durch eine Gerade ausgeglichen, entsprechend der Gleichung:

$$I = \text{konst. } k^m$$

I = Intensität der Spektrallinie
 k = Konzentration des Elementes
 $m \sim 0,8 \div 1$

Für die Cr-Hilfskurven in der Ni- und Co-Basis lagen keine Proben mit variablen Cr-Gehalten vor. Sie konnten aber mit genügender An-

näherung aus einer einzigen Probe, Charge Nr. 1937 bzw. Charge Nr. 1967, bestimmt werden, wobei aus der Figur 1 der Exponent $m = 0,85$ verwendet wurde.

Nun konnte zur Messung der eigentlichen Basislinienintensität geschritten werden. Während des Abfunkens wurde der Kanal Cr 2677 eingeschaltet. Sobald durch Integration die relative Intensität entsprechend dem jeweiligen Cr-Gehalt erreicht war, wurde der Funke mit einem Druckknopf abgeschaltet. Der Vorgang ist in Abb. 1 durch einige horizontale Pfeile in Fig. 1 angedeutet. Nach dem Umschalten auf den

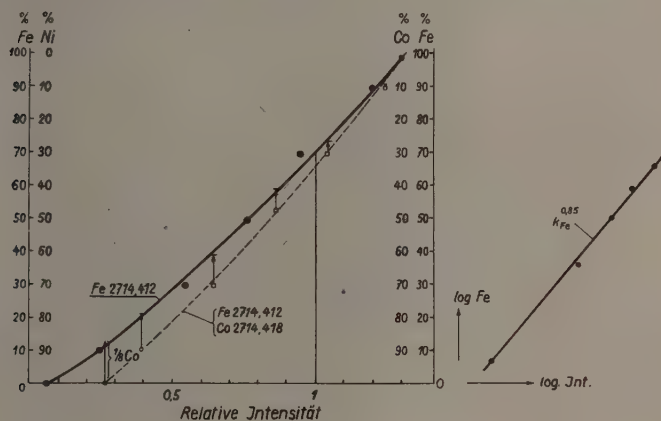


Abb. 2.

Fe- bzw. Ni- oder Co-Kanal konnte sofort die relative Intensität abgelesen werden. Die Punkte in den Eichkurven sind Mittelwerte aus je fünf Ablesungen.

Aus der Serie A ergibt sich der Intensitätsverlauf der Fe- und Ni-Bezugslinie und aus der Serie B nebst dem Verlauf der Co-Bezugslinie ebenfalls die Form der Fe-Bezugslinie. Die beiden Kurven für Fe stimmen nicht überein (Abb. 2). Die verwendete Linie Fe 2714,412 wird nämlich in der Serie B durch Co 2714,418 überlagert. Schlägt man $\frac{1}{8}$ des Co-Gehaltes zum Fe-Gehalt, dann fallen auch diese beiden Kurven zusammen, was bei der Analyse von Stählen mit hohem Co-Gehalt somit leicht berücksichtigt werden kann.

Die Abb. 3 und 4 zeigen die auf analoge Weise gefundenen Intensitätskurven für eine Ni- und Co-Basislinie. Im Vergleich zu Abb. 2 ist der Untergrund relativ groß. Es wird beabsichtigt, mit dem verstellbaren Austrittsspalt des „Industrial Research Quantometers“ günstigere Linien mit geringerem Untergrund zu suchen.

Bei modernen Legierungen variieren die Gehalte des Basismetall es etwa zwischen 25 und 100%. Eine automatische Untergrundkorrektur für die Basislinie oder mindestens die Kenntnis des relativen Untergrundes in Abhängigkeit von den Hauptkomponenten ist unbedingt nötig, um genaue und universelle Eichkurven für die Legierungselemente zu erhalten.

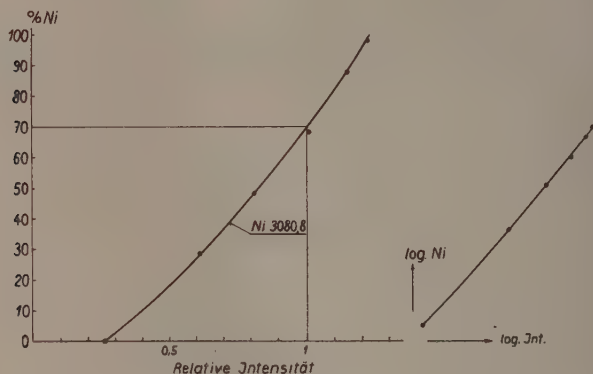


Abb. 3.

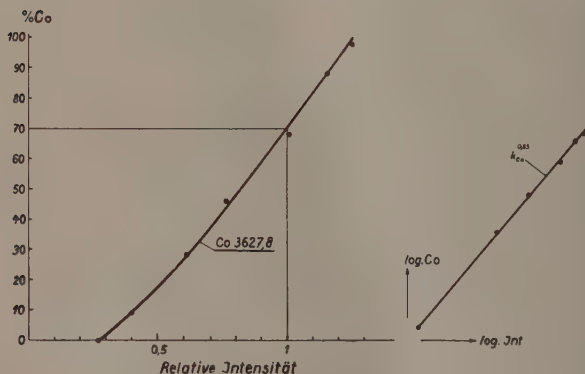


Abb. 4.

Zusammenfassung.

Aus zwei Legierungsserien mit variablen Eisen-, Nickel- und Kobaltgehalten wurden Intensitätskurven gewonnen, die bei quantometrischen Spektralanalysen hochlegierter Stähle sowie Nickel- und Kobaltlegierungen zur Korrektur des Grundmetallgehaltes benützt werden.

Summary.

Intensity curves were obtained from two series of alloys with varying contents of iron, nickel, and cobalt. These curves were used in the quantitative spectral analysis of highly alloyed steels and also of nickel and cobalt alloys for correcting the basic metal content.

Résumé.

On a établi les courbes d'intensité pour deux séries d'alliages contenant des proportions variées de fer, nickel et cobalt. On emploie ces courbes pour l'analyse spectrale quantométrique d'aciers fortement alliés et aussi pour effectuer la correction du métal de base des alliages de nickel et de cobalt.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Münster, Westfalen.

Stroboskopische Untersuchungen über den zeitlichen Aufbau, die optische Absorption und das Nachleuchten gesteuerter Funkenentladungen.

Von

Jan van Calker.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. Januar 1955.)

Einleitung.

In der zeitlichen Aufeinanderfolge des Aufbaues elektrischer Funkenentladungen finden sich drei Bereiche, die sich durch ihre elektrischen, thermischen und optischen Eigenschaften deutlich voneinander unterscheiden. Es handelt sich dabei um Bereiche, die man nach ihren charakteristischen Eigenschaften etwa als *Zündphase*, *Bogenphase* und *Abklingphase* bezeichnen kann. Diese letztgenannte Phase ist je nach den Entladungsbedingungen gekennzeichnet durch ein mehr oder minder starkes Nachleuchten.

Alle Entladungsvorgänge haben die Tendenz, sich von ihrem Entstehungs-ort aus in die Umgebung auszubreiten, um so, entsprechend ihrem Anteil an der Gesamtdauer der Entladung allmählich einen mehr oder minder großen Bereich des ganzen Entladungsraumes einzunehmen. Dabei durchlaufen sie aber notwendigerweise einen Alterungsprozeß. In einer periodisch immer aufs neue zündenden, brennenden und wieder erlöschenden Entladung muß also dem zeitlichen Nacheinander ein räumliches Nebeneinander entsprechen, indem die verschiedenen Phasen voneinander getrennt erscheinen.

In der Tat erkennt man schon mit bloßem Auge, und deutlich bei zweibis zehnfacher Vergrößerung, wie im Zentrum der Entladung die rötlichen fadenartigen Zündfunken übergehen. Sie sind umgeben von dem im Lichte seines Spektrums leuchtenden Metaldampf, und ganz außen breitet sich die Aureole des gelblichen Nachleuchtens aus*. Wegen der großen Intensitätsunterschiede ist es kaum möglich, alle drei Phasen gleichzeitig photographisch festzuhalten. Aber bei geeignet gewählten Belichtungszeiten erkennt man deutlich einerseits die Zündfunken mit beginnenden Dampfausbrüchen

* In der Schwarzweißphotographie läßt sich diese Erscheinung natürlich nur mangelhaft darstellen, aber durch Farbaufnahmen können die drei Stadien deutlich sichtbar gemacht werden.

(Abb. 1a) und anderseits den Gesamtfunken mit der nachleuchtenden Aureole, bei dem aber naturgemäß die Mitte der Entladung überbelichtet ist (Abb. 1b).

Die Versuchsanordnung.

Um die Erscheinungen, die sich nacheinander in gesteuerten Funkenentladungen abspielen, zeitlich voneinander zu trennen, ist stroboskopische Auflösung erforderlich, an die allerdings erhebliche Anforderungen gestellt werden. Da die zeitliche und räumliche Ausbildung der Entladung untersucht werden soll, scheiden Drehspiegel, die ein auseinandergezogenes Bild liefern, sowie rotierende Scheiben mit radialen Schlitten, die vor dem Funken umlaufen, aus. Bewegen sich die Schlitze z. B.

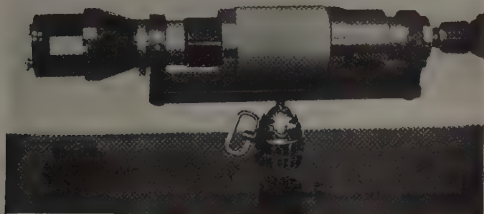


Abb. 2. Stroboskopblende mit mechanischer Vorrichtung zur zeitlichen Verstellung des Verschlusses gegenüber dem Funkeninsatz.

von oben nach unten oder von rechts nach links, so stammt Licht aus dem oberen bzw. dem rechten Teil des Bildausschnittes aus älteren Entladungsteilen verglichen mit den erst später freigegebenen Bereichen.

Wir benutzten daher einen anderen Stroboskopverschluß, wie er in ähnlicher Form von *R. Mannkopf*¹ zur Untersuchung von Lichtbögen verwendet wurde. Es handelt sich um einen um seine Achse rotierenden Zylinder mit zwei einander gegenüberliegenden achsenparallelen verstellbaren Schlitten, die bei Rotation des Zylinders senkrecht zur optischen Achse periodisch Licht hindurchlassen bzw. unterbrechen. Für die Verstellung dieses Verschlusses gegenüber dem Funkeninsatz wurde eine Vorrichtung entwickelt, durch die während der Beobachtung jeder beliebige Zeitabschnitt der Entladung eingestellt werden kann, das heißt die Phasenlage von Funkeninsatz und Synchronverschluß können kontinuierlich gegeneinander verdreht werden. Bei einer Umlauffrequenz von 3000 U/min wird der Verschluß alle $\frac{1}{100}$ sec für die Dauer von zirka $5 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ sec geöffnet, wobei sich der Zeitpunkt der maximalen Verschlußöffnung auf 10^{-5} sec genau gegenüber einem sich periodisch wiederholenden Ereignis, z. B. der Zündung, einstellen läßt (Abb. 2).

Man hat nun die Möglichkeit, während der visuellen Beobachtung den zeitlichen Ausschnitt von den ersten Zünddurchschlägen des Funkens bis zum Nachleuchten und noch weiter bis zum Wiedereinsetzen des nächstfolgenden Funkens zu verschieben, also einen Zeitraum von $1/100$ sec zu überstreichen.

Die Untersuchung der optischen Absorption im abklingenden Funken.

Zur Aufnahme eines Absorptionsspektrums ist bekanntlich eine Lichtquelle erforderlich, deren kontinuierliche Emission sich über einen relativ breiteren Spektralbereich erstreckt als die Absorption der zu untersuchenden Substanz. Für absorbierende Gase, die zum Teil selbst angeregt sind und ihr ihnen charakteristisches Spektrum ausstrahlen, ist darüber hinaus zu fordern, daß die Flächenhelligkeit ihrer eigenen Emission geringer ist als die der kontinuierlichen Lichtquelle. Dies wird im allgemeinen darauf hinauslaufen, daß ihre Temperatur niedriger ist als die der letzteren. Für die Untersuchung von Funkenentladungen folgt daraus, daß ihre Absorption mit den üblichen kontinuierlichen Lichtquellen, wie Unterwasserfunken und Xenon-Höchstdrucklampen, erst im abklingenden Funken zu beobachten ist, wenn die Temperatur der Funkenentladung unter die der kontinuierlichen Lichtquelle gesunken ist. Auf diese Weise konnte ich seinerzeit den Metaldampf des Elektrodenmaterials noch über lange Zeiten nach Beendigung der eigentlichen elektrischen Entladung nachweisen². In der stromlosen Zeit zwischen den einzelnen Funkenfolgen eines *Feußnerschen* Funkenerzeugers³ läßt sich bei vielen Metallen deren Dampf durch die Absorption der Resonanzlinien nachweisen. So erscheint z. B. die Cd-Linie 2288,0 Å während der gesamten stromlosen Phase bis zum Beginn der Wiederzündung in Absorption.

Naturgemäß erfordern derartige Untersuchungen einen mit dem Funkenerzeuger exakt synchron arbeitenden Stroboskopverschluss, wofür die oben erwähnte Apparatur besonders entwickelt worden war, mit der insbesondere auch die Zeiten, in denen sich die verschiedenen Ereignisse im Funken abspielen, gemessen werden können.

Neben dem Nachweis des Metaldampfes in der Funkenstrecke interessiert die Frage, inwieweit er mit der umgebenden Atmosphäre reagiert. Hierauf aber kann aus dem Auftreten von Absorptionsbanden der Reaktionsprodukte geschlossen werden.

Hinweise darauf, daß sich derartige Reaktionen im Funken abspielen, liefert die bei vielen Metallen auftretende Oxydation des Elektrodenmaterials. Man beobachtet dann gelegentlich eine so starke Verkrustung der Abfunkflächen, daß diese schließlich den Funkenübergang stark behindert. In diesen Fällen bemerkt man häufig, daß selbst die Grundlinien des Elements nicht mehr in Absorption zu erhalten sind.



Abb. 1 a.

Abb. 1 b.

Abb. 1. Zündfunken mit beginnenden Metalldampfausbrüchen (a). Voll ausgebildete Entladung mit nachleuchtender gelblicher Aureole (b).



Abb. 5 a.

Abb. 5 b.

Abb. 5 c.



Abb. 5 d.

Abb. 5 e.

Abb. 5 f.

Abb. 5. Reihenaufnahme einer Sn-Funkenstrecke, die allmählich durch SnO verkrustet wird. Beginn der Entladung (a), 15 sec später (b), nach weiteren 15 sec hat sich die Entladung an dem hell aufglühenden Oxydbelag festgebrannt (c). In den folgenden Aufnahmen ist die Oxydschicht nach 15 sec (d) bzw. 30 sec (e) rasch weitergewachsen. Nach 1 Minute haben sich dicke Oxydkrusten gebildet, die zu einer völligen Verbiegung der Entladungsbahn führen (f).

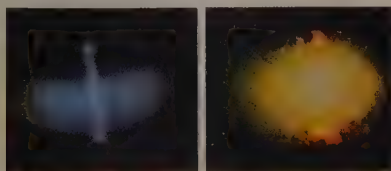


Abb. 6. Spätes Nachleuchten mit einigen Nachzündungen.

Abb. 8. Sprüherscheinungen bei sehr alter Entladung.

Dies tritt besonders deutlich bei Zinn in Erscheinung und man darf annehmen, daß der Zinndampf schon innerhalb der Oxydschicht weg-oxydiert wird und infolgedessen durch Absorption nicht mehr nachgewiesen werden kann. Dagegen gelingt es, bei geeigneten Entladungsbedingungen mit frisch abgedrehten Elektroden ein deutlich ausgeprägtes Bandensystem zu erhalten, dessen Wellenlängen mit denen des in Emission



Abb. 3. Absorptionsbanden von SnO, aufgenommen durch 6-Stufen-Blende. Entladungsart: *Feussner*-Funken Stufe 4, $C = 6500$ pF, $L = 0,8$ mH; horizontale Sn-Elektroden, frisch abgedreht auf 3 mm $\varnothing$. Elektrodenabstand 4 mm; kontinuierliche Lichtquelle: Xenon-Höchstdrucklampe Osram XBO 301; Belichtungszeit 10 sec.



Abb. 4. Registrierkurve des mittleren Spektrums aus Abb. 3.

beobachteten SnO übereinstimmen (Abb. 3 und 4). Bei dem Auftreten einer derartigen bandenhaften Absorption ist besonders auffällig, daß diese unmittelbar nach Beendigung der Entladung, das heißt wenn kein Strom mehr durch die Funkenstrecke fließt, noch nicht ihre volle Stärke erreicht hat. Dies ist z. B. besonders deutlich bei Wismut, dessen Bandenabsorption erst längere Zeit nach Beendigung der Entladung beginnt. Der Grund für das verzögerte Auftreten der Absorptionsbanden liegt vermutlich darin, daß diese erst erscheinen können, wenn

in der abklingenden Entladung die Dissoziationsenergie des Oxydes unterschritten wird.

Mit Sicherheit tritt die Bandenabsorption nur dann auf, wenn von der *frischen* Metalloberfläche Metaldampf frei wird, dessen Oxydation in der Funkenstrecke erfolgt. Während des Funkenüberganges bildet sich, wie erwähnt, eine dicke Oxydkruste aus, die schon nach einer Abfunkzeit von 10 sec das freie Austreten des Metaldampfes in die Funkenstrecke verhindert. Absorption kann aber nur beobachtet werden, wenn sich Metaldampf zwischen den Elektroden befindet, der dort entweder die Grundlinien absorbiert oder mit der umgebenden Atmosphäre reagiert und das Molekülspektrum liefert. Beim Austreten des Metaldampfes wird dieser in der verkrusteten Elektrodenoberfläche sofort in Spalten und Furchen als Oxyd gebunden und gelangt überhaupt nicht mehr in den Raum zwischen den Elektroden. Man kann die Ausbildung der Oxydschichten, die im Laufe von wenigen Minuten zu einer völligen Veränderung des Entladungsweges führt, durch Reihenaufnahmen deutlich verfolgen (Abb. 5).

Nachleuchten und Sprühercheinungen bei abklingenden Funkenentladungen.

Die Abklingphase alternder Funkenentladungen ist gekennzeichnet durch die immer schwächer werdende Emission der Spektrallinien des Elektrodenmaterials, die schließlich mit dem Aufhören des Stromdurchganges durch die Funkenstrecke ganz verschwindet. Trotzdem ist noch immer eine Lichterscheinung im Raume zwischen den Elektroden festzustellen: Das Nachleuchten der Funkenentladung hält sich hier als leuchtende Wolke, die mit zunehmendem Alter immer weiter in den Außenraum vorwächst, um schließlich als fahlgelblicher Torus um die Funkenstrecke zu schweben. Diese Lichterscheinung ist noch lange nach dem Abklingen der elektrischen Entladung festzustellen, bis ihre Intensität nach einigen 10^{-3} sec unter die Nachweisbarkeitsgrenze gesunken ist. Während dieser Nachleuchtphase ist der eigentliche Funkenstrom längst abgeklungen. Lediglich geringe Restladungen auf den Kondensatoren des Funkenkreises gleichen sich noch in schwachen seltenen Nachzündungen zwischen den Elektroden aus, ohne dadurch aber Metalllinien anzuregen (Abb. 6).

Die Intensität sowie die zeitliche und räumliche Ausbreitung der Nachleuchterscheinungen sind stark abhängig von den Anregungsbedingungen: Je größer die Zeitkonstante der Funkenanordnung ist, desto deutlicher hebt sich das Nachleuchten von den übrigen Entladungs teilen ab und desto intensiver erscheint auch die Aureole der Abklingphase ausgebildet, die eine normale kondensierte Funkenentladung umschwebt⁴. Nun ergibt sich aus zahlreichen Untersuchungen über das

Nachleuchten des aktiven Stickstoffs⁵⁻⁷, daß seine Ausbildung und die Intensitätsverteilung in seinem Spektrum durch Fremdgaszusatz stark beeinflußt wird. Sorgt man deshalb dafür, daß die Funkenentladung möglichst wenig Metaldampf produziert, was bei hochschmelzenden und hochsiedenden Elektrodenmaterialien und schwach- oder unkondensierten Funken der Fall ist, dann zeigen die Spektren der Nachleuchterscheinungen, daß diese fast ausschließlich durch den aktiven Stickstoff getragen werden (Abb. 7). Seine Bandenemission ändert sich bei Variation des Elektrodenmaterials praktisch nicht, solange schwer verdampfende

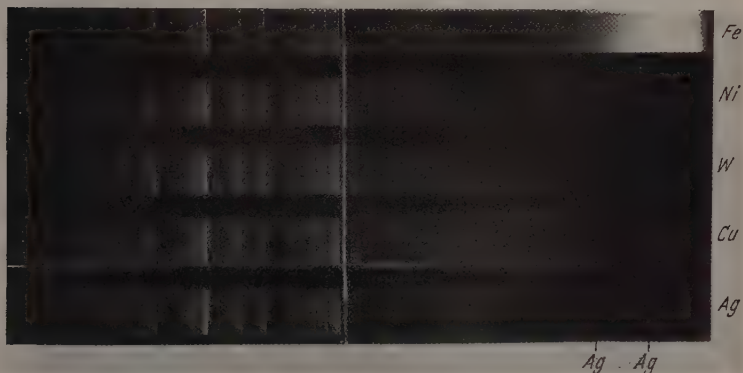


Abb. 7. Nachleuchtspektren, aufgenommen mit hochschmelzenden Elektrodenmaterialien. Bei der Aufnahme mit Eisenelektroden glühten diese an der Spitze, so daß die Platte im Roten zusätzlich geschwärzt wurde. Bei der Aufnahme mit Silberelektroden erscheinen zwei schwache Ag-Linien. Um das Spektrum über den ganzen sichtbaren Bereich scharf zu bekommen, wurden zwei getrennte schwach gegeneinander geneigte Plattenhälften verwendet.

Metalle verwendet werden. Bei höherem Metaldampfgehalt der Entladung werden die Beobachtungen durch Metalloxyde beeinträchtigt, und darüber hinaus kann das Stickstoffnachleuchten durch hohe Metaldampfkonzentration in Funkenstrecken zwischen niedrig siedenden Elektroden völlig unterdrückt werden.

Außer dem Nachleuchten zeigt die Abklingphase eine Erscheinung, die vermutlich für den Materialabbau der Elektroden bedeutungsvoll ist. In sehr alten Funken kann man bei vielen Metallen ein Versprühen kleiner glühender Teilchen beobachten, die mit hoher Geschwindigkeit aus der Funkenstrecke herausgeschleudert werden. Diese kleinen Korpuskeln lassen sich durch geeignete Anordnung auch photographieren, indem die leuchtenden Kurven ihrer Bahnen aufgenommen werden. Abb. 8 zeigt eine große Zahl von Bahnkurven derartiger Teilchen, die im Inneren der Entladung auf heftige Gasströmungen hinweisen. Sie

werden augenscheinlich von den glühenden Elektroden ausgeschleudert, dann aber von der Gasströmung erfaßt und zum Teil aus ihrer ursprünglichen Flugrichtung vollkommen umgelenkt, so daß sie schließlich in entgegengesetzter Richtung weiterfliegen. Besonders auffällig sind auch spiralig verlaufende Bahnen⁸, bei denen die Teilchen wohl taumelnde Bewegungen um ihre Flugbahn beschrieben haben. Es liegt nahe anzunehmen, daß sie durch kleine Splitterchen des Elektrodenmaterials gebildet werden, die unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs verbrennen. Die Bedeutung und Erklärung der verschiedenen Bahnformen aus den Vorgängen in der Entladung kann erst durch systematische Beobachtungsreihen aufgeklärt werden.

Zusammenfassung.

In elektrischen Funkenentladungen lassen sich Zündphase, Bogenphase und Abklingphase unterscheiden, die besondere charakteristische Eigenschaften aufweisen. Ihre Untersuchung wird durch ein neu entwickeltes Stroboskop ermöglicht, dessen Phasenlage beliebig gegenüber der periodischen Funkenfolge verstellt werden kann. Durch optische Absorption kann im abklingenden Funken nicht nur der atomare Metaldampf durch seine Grundlinien nachgewiesen werden, sondern auch seine molekularen Reaktionsprodukte mit der umgebenden Atmosphäre lassen sich durch Bandenabsorption feststellen. Das Nachleuchten abklingender Funkenentladungen wird im wesentlichen durch das Nachleuchten des aktiven Stickstoffs getragen, wenn der Metaldampfgehalt der Funkenstrecke gering gehalten wird. Gegen Ende der Nachleuchtphase lassen sich Sprühscheinungen an den Elektroden feststellen, bei denen kleine Partikelchen mit unterschiedlichen, zum Teil spiralig verlaufenden Bahnkurven ausgeschleudert werden. Die Flugbahnen der Teilchen weisen auf starke Gasströmungen in der Funkenstrecke hin.

Summary.

In electrical spark discharges it is possible to distinguish ignition phase, arc phase, and decay phase. These display special characteristic properties. It is possible to study them by means of a newly developed stroboscope, whose phase position can be adjusted at will against the periodic succession of sparks. Through optical absorption, not only the atomic metal vapor can be detected, through its ground lines, in the decaying sparks but also its molecular reaction products with the surrounding atmosphere can be established through the band spectrum. The phosphorescence of decaying spark discharges is essentially due to the afterglow of the active nitrogen, if the metal vapor of the spark gap is kept low. Toward the end of the phosphorescence phase, spray phenomena may be observed at the electrodes, in which tiny particles with distinctive, in part spiral, orbital curves are ejected. The flight paths of these particles indicate strong gas currents in the spark gap.

Résumé.

On peut distinguer dans la décharge par étincelles, la phase d'ignition, la phase d'arc et la phase de décroissance. On explique ainsi certaines propriétés caractéristiques. On peut étudier ces diverses phases à l'aide d'un dispositif stroboscopique nouveau réglable à volonté pour observer la même phase d'étincelles qui se succèdent périodiquement. Grâce à l'absorption optique on peut détecter soit une vapeur atomique métallique par ses raies caractéristiques pendant la période de décroissance des étincelles, soit les réactions moléculaires qui se produisent dans les gaz environnants grâce aux spectres de bandes. La phosphorescence pendant la décroissance de l'étincelle est due essentiellement à la postluminescence de l'azote actif, si la tension de vapeur du métal entre les électrodes est suffisamment basse. Pendant la fin de la période de phosphorescence on observe sur les électrodes des phénomènes de pulvérisation avec formation de très petites particules qui sont éjectées en décrivant des trajectoires en spirales. Les trajectoires aériennes de ces particules révèlent l'existence de forts courants gazeux entre les électrodes.

Diskussion.

H. Kaiser (Dortmund): Sie sagten, am Schluß des Funkens fliegen diese spratzenden, glühenden Teilchen heraus. Sollten die nicht vorher auch schon da sein? Es könnte ja sein, daß die anderen Leuchterscheinungen erheblich stärker sind, so daß man diese gar nicht mehr sieht.

H. van Calker: Man hat in der zeitlichen Aufeinanderfolge der Bilder am immer älter werdenden Funken gesehen, daß die Teilchen immer ganz weit herausspratzten, bis in den Bereich, wo die Aureole des Funkens nicht mehr zu sehen ist. Beim „mittelalterlichen“ Funken, der gerade am Ende der Aureole auftritt, waren die Sprüherscheinungen schon deutlich zu sehen und ganz bestimmt sind sie in früheren Bereichen nicht vorhanden gewesen, sonst hätten wir sie sehen müssen, denn außerhalb war alles dunkel.

H. Kaiser: Sind die Belichtungszeiten vergleichbar?

H. van Calker: Ja.

H. Addink (Eindhoven): Ist es möglich, daß die leuchtenden Pünktchen feste oder flüssige Teilchen der Elektrode, möglicherweise Makromolekel sein können? Ist es nicht möglich, nur geschmolzene Metalle ohne Kohle zu untersuchen?

H. van Calker: Schmelzen habe ich noch nicht untersucht, aber z. B. Magnesiumelektroden. Die Sprüherscheinungen zeigen sich auch hier deutlich. Bei Eisenelektroden treten sie gleichfalls auf, da sind es aber ganz sicher feste Partikelchen und keine ausgeschmolzenen Teilchen, die wegfliegen. Hier sind es Erscheinungen, die wohl irgendwie mit der Oxydation zusammenhängen.

H. Addink: Wir haben den Eindruck, daß die Verdampfung aus der festen Phase nicht so einfach verläuft, daß etwa Atom für Atom von der festen Oberfläche wegverdampft. Von der festen Phase verdampfen zuerst Makromoleküle; diese könnten Ihre Pünktchen wohl sein, die dann, wenn sie infolge der hohen Temperatur die Möglichkeit haben, zu verdampfen, zum Leuchten angeregt werden.

H. van Calker: Ich habe Versuche in diesem Sinne gemacht, um etwas über den Anregungsmechanismus zu erfahren. Aber ich glaube, daß die Teilchen wohl zu groß für Makromoleküle sind.

H. *Limmer* (Buchenhain-Baierbrunn): Darf ich auf eine gewisse Parallelität mit Ihren Beobachtungen hinweisen, die wir einmal bei lichtelektrometrischen Untersuchungen an Zink gemacht haben. Hier schwankte das Intensitätsverhältnis zweier Analysenlinien immer mehr, je länger die Entladung dauerte. Es handelte sich in unserem Falle um einen Pfeilsticker-Bogen. Dies läßt auch auf metallurgische Veränderungen, eventuell Oxydation auf den Elektrodenflächen schließen, die bei längerer Zeitdauer die Entladung instabiler machen.

H. *Jaschek* (Wien): Die gekrümmten Bahnen könnten durch elektrostatische Abstoßung von Teilchen mit gleichnamiger Ladung an der betreffenden Elektrode entstanden sein.

H. *van Calker*: Das geladene Teilchen kommt ja allmählich in das Feld der entgegengesetzt geladenen bzw. gleich geladenen Elektrode. Aber das scheint mir deshalb sehr unwahrscheinlich, weil ich zu einem so späten Zeitpunkt längst keine Spannung mehr an den Elektroden habe. Die Entladung ist ja bei den ganz späten Bereichen schon elektrisch tot.

Literatur.

- ¹ R. *Mannkopf*, Z. Physik **76**, 39 (1932).
- ² J. *van Calker*, Naturwiss. **40**, 434 (1953).
- ³ O. *Feussner*, Arch. Eisenhüttenwes. **6**, 551 (1932/33).
- ⁴ H. *Hertz*, Wied. Ann. Phys. Chem. **19**, 78 (1883).
- ⁵ J. *Kaplan*, Physic. Rev. **54**, [2] 176 (1938).
- ⁶ G. *Cario* und U. *Stille*, Z. Physik **133**, 209 (1952).
- ⁷ L. H. *Reinecke*, Z. Physik **135**, 361 (1953).
- ⁸ J. *van Calker*, Z. Naturforsch. (im Druck).

Institut für Experimentalphysik der Technischen Hochschule Wien.

Fluoreszenzspektroskopie mit Röntgenstrahlen.

Von

F. Regler.

Mit 12 Abbildungen.

(Eingelangt am 24. November 1954.)

Röntgenstrahlen und γ -Strahlen radioaktiver Stoffe gehören in das große Gebiet der elektromagnetischen Strahlung, bilden also einen Teil des elektromagnetischen Spektrums. Abb. 1 vermittelt einen Überblick über die Einordnung dieser Strahlen in das gesamte elektromagnetische Spektrum. Röntgenstrahlen sind also von den Lichtstrahlen oder den Strahlen der drahtlosen Telegraphie und den Wärmestrahlen nur durch ihre wesentlich geringere Wellenlänge unterschieden. Abb. 1 veranschaulicht besonders eindrucksvoll die große Ausdehnung des gesamten elektromagnetischen Spektrums gegenüber dem kleinen Spektralbereich des sichtbaren Gebiets. Man erkennt aber aus dieser Darstellung auch den großen Wellenlängenbereich, über den sich die Röntgen- und γ -Strahlen erstrecken. Das den Röntgenstrahlen allgemein zugeschriebene große Durchdringungsvermögen besitzen diese Strahlen jedoch nur in dem Gebiet von $1 \text{ \AA}$ an abwärts*. Durchdringungsfähig ist also außer der γ -Strahlung

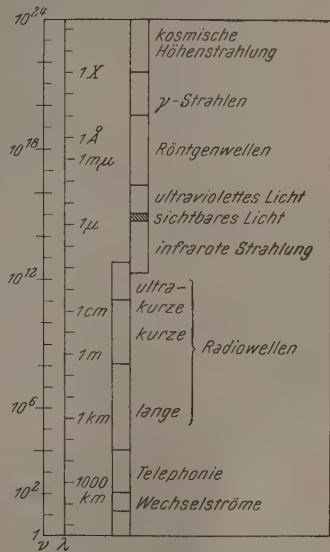


Abb. 1. Wellenlängen und Frequenzen des gesamten elektromagnetischen Spektrums.

* Häufig werden Wellenlängen bei Röntgen- und γ -Strahlen nicht in Ångström, sondern in X-Einheiten gemessen ($1 \text{ XE} = 10^{-3} \text{ \AA} = 10^{-11} \text{ cm}$).

radioaktiver Stoffe nur der kurzwellige Teil des Röntgenspektrums, während der weit größere Spektralbereich von $1 \text{ \AA}$ bis über $100 \text{ \AA}$ beim Durchgang durch Materie sogar außerordentlich stark absorbiert wird. Der Praktiker erfährt allerdings von diesem Teil des Röntgenspektrums im allgemeinen wenig, da der Bereich von mehr als $1 \text{ \AA}$ Wellenlänge bereits vom Glas der Röntgenröhre so stark geschwächt wird, daß er außerhalb der Röhre kaum mehr vorhanden ist. Aus Röntgenröhren mit besonders durchlässigen Strahlenaustrittsfenstern ist es allerdings möglich, auch noch Strahlen bis zu $3 \text{ \AA}$ zu erhalten, während größere Wellenlängen von $3 \text{ \AA}$ bis $100 \text{ \AA}$ bereits durch Luft von Atmosphärendruck so stark absorbiert werden, daß sich diese Strahlung nur mehr im Vakuum bzw. im Hochvakuum mit nennenswerter Intensität ausbreitet und daher auch nur unter diesen Bedingungen nachgewiesen werden kann. Das große Durchdringungsvermögen ist also keine allgemeine Eigenschaft der Röntgenstrahlen, sondern nur einem kleinen Bereich des gesamten Röntgenspektrums eigen.

Wie in der optischen Spektroskopie im allgemeinen nicht das von glühenden Festkörpern ausgesandte kontinuierliche Spektrum zur Spektralanalyse herangezogen wird, sondern die charakteristischen Spektrallinien des Bogen- oder Funkenspektrums die Analyse ermöglichen, so sind es auch im Röntgenspektrum die charakteristischen Spektrallinien der Elemente, die der Spektralanalyse dienen. Die Wellenlänge der einzelnen Serien des Röntgenspektrums stehen mit der Ordnungszahl des betrachteten Elementes bekanntlich durch das *Moseleysche Gesetz* in Verbindung. Im allgemeinen wird man für die Röntgenspektroskopie nur die kurzwelligen Serien, nämlich die *K*- oder die *L*-Serie, heranziehen. Trotzdem können selbst die Linien der kürzestwelligen Serie, nämlich der *K*-Serie, bei Elementen mit einer Ordnungszahl $N \leq 21$ für die Röntgenspektralanalyse in Luft nicht mehr herangezogen werden, da ihre Wellenlänge zu groß ist. Für eine Röntgenanalyse außerhalb des Vakuums kommen also grundsätzlich nur Elemente mit einer Ordnungszahl $N > 21$ in Betracht. Das heißt, daß bei der Röntgenspektralanalyse in Luft nur Elemente vom Titan an aufwärts erfolgversprechend nachgewiesen werden können.

Der Aufbau der in Betracht kommenden *K*- oder *L*-Serien ist außerordentlich einfach. Im Gegensatz zu den sehr linienreichen und auch von der Anregungsart, beispielsweise im Bogen oder Funken, abhängigen Linien des optischen Spektrums besteht die *K*-Serie der meisten Elemente im wesentlichen aus drei Linien mit ausreichender Intensität. Weitere, in den Spektraltafeln noch auftretende Linien sind so schwach, daß sie für die praktische Röntgenspektroskopie kaum in Frage kommen. Aber auch die *L*-Serie ist relativ linienarm und in ihrer Bauart einfach,

wenn auch linienreicher als die K -Serie. Die Abb. 2 zeigt die K -Serie von Kupfer und die L -Serie von Wolfram in schematischer Zeichnung übereinandergestellt. Die beiden Elemente Kupfer und Wolfram wurden gewählt, weil die K -Serie von Kupfer und die L -Serie von Wolfram in ihrem Wellenlängenbereich ungefähr übereinstimmen. Aus diesem Bild erhellt eindeutig die einfache Bauart der Röntgenspektren. Diese Einfachheit bedingt auch eine eindeutige Zuordnung der Elemente zu den Spektrallinien. Z. B. ist es ohne weiteres möglich, die K -Serie oder L -Serie zu trennen. Linien der K -Serie müssen unter allen Umständen das $K\alpha$ -Dublett zeigen. Dieses Dublett ist dadurch gekennzeichnet,

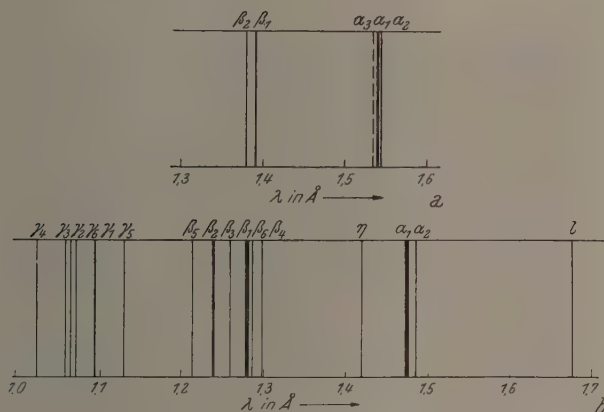


Abb. 2. K -Serie von Kupfer (a) und L -Serie von Wolfram (b).

daß die α_1 -Linie etwa die doppelte Intensität der α_2 -Linie hat und daß für sämtliche Elemente die Wellenlängendifferenz von $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ angenähert 4 XE beträgt. Man kann also beim Fehlen eines Dubletts mit den erwähnten Eigenschaften von vornherein behaupten, daß die vorhandenen Linien der K -Serie nicht angehören, da das $K\alpha$ -Dublett zu den intensivsten Linien der K -Serie zählt. Bei der L -Serie liegen die Verhältnisse ähnlich. Auch hier gibt es das $L\alpha$ -Dublett. Zum Unterschied vom $K\alpha$ -Dublett weist aber das $L\alpha$ -Dublett einen Wellenlängenunterschied von rund 11 XE auf. Außerdem ist das Intensitätsverhältnis der $L\alpha_1$ - und $L\alpha_2$ -Linie wie 100 : 10. Es ist also auch hier wieder eindeutig möglich, die Linien der L - oder K -Serie eines Elementes zuzuordnen. Hat man diese Zuordnung aber erreicht, dann ist auch die Identifizierung des Elementes mit Sicherheit möglich, da, wie schon erwähnt, Unterschiede infolge verschiedener Anregungsart nicht auftreten und Röntgenspektrallinien von der Art der chemischen Bindung weitgehend unabhängig

sind. Die immerhin vorhandene physikalisch sehr interessante Abhängigkeit ist so gering, daß sie unmöglich zu einer Verwechslung der Elemente führen kann, da der Abstand der charakteristischen Linien der einzelnen Elemente um ein Vielfaches größer ist als der durch die Bindung bedingte Wellenlängenunterschied.

Unter diesen Voraussetzungen ist es verwunderlich, daß das Röntgenspektrum keinen größeren Eingang in die Spektralanalyse gefunden hat. Diese Tatsache ist auf die Nachteile der bisherigen Methoden der Röntgenspektroskopie zurückzuführen. So wurde beispielsweise im allgemeinen

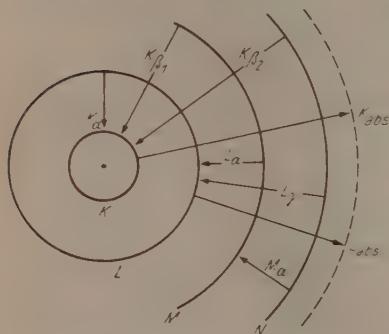


Abb. 3. Schema zur Entstehung der Röntgenstrahlen.

die Probe in das Vakuum der Röntgenröhre eingeschleust, weshalb im vorhinein alle gasenden Stoffe, also auch alle Flüssigkeiten, für die Röntgenanalyse nicht in Frage kamen. Aber auch Proben, die bei direktem Elektronenbombardement durch die Erwärmung Schaden leiden oder Veränderungen erfahren, scheiden für die Röntgenanalyse mit direkter Kathodenstrahlanregung praktisch aus. Bei pulverförmigen Proben ist ferner das Zerstäuben im elektrischen Feld innerhalb der Röntgenröhre nachteilig. Dies

führte schon seit langem zur Verwendung der Fluoreszenzanregung in der Röntgenspektroskopie. Die Fluoreszenzanregung erzeugt Röntgenspektren, deren Aufbau und Intensitätsverhältnisse denen des primär angeregten vollkommen analog sind, wobei allerdings die Gesamtintensität dieses Spektrums wesentlich geringer ist als bei direkter Anregung.

In welcher Weise die Anregung des charakteristischen Spektrums vor sich geht, zeigt das Schema des Schalenmodells der Abb. 3. Man sieht aus diesem Modell, daß zur Entstehung des Röntgenspektrums die Entfernung eines Elektrons aus der K- oder L-Schale Voraussetzung ist. Die Entfernung dieses Elektrons erfolgt entweder durch direkten Elektronenbeschuß oder durch ein Photon einer Strahlung, deren Energie ausreicht, das Elektron aus der betreffenden Schale an den äußersten Rand des Atoms zu befördern, da es nach dem *Pauli-Verbot* nicht möglich ist, das Elektron etwa aus der K- in die L-Schale zu heben. Das Photon muß also genügende Energie besitzen. Es gilt auch hier wieder die *Stokes'sche Regel*, daß die Energie des anregenden Photons größer sein muß als die des angeregten; das fluoreszenzerregende Licht muß auch hier kürzerwellig sein als das Fluoreszenzlicht. Wird nun ein Elektron

aus der K -Schale an die äußerste Grenze des Atoms gehoben, so kann es entweder aus der L -, der M - oder N -Schale ersetzt werden. Je nachdem entstehen die $K\alpha$ -, $K\beta_1$ - oder $K\beta_2$ -Linien. Das Auftreten des $K\alpha$ -Dubletts ist aus diesem einfachen Schema nicht ersichtlich, sondern wird erst durch Berücksichtigung des Bahn- und Spinimpulses verständlich. Durch Ersetzen des Elektrons der K -Schale aus der L -Schale wird in dieser Schale ein Platz frei, so daß jede K -Serie automatisch eine L -Serie des betreffenden Elementes im Gefolge hat. Umgekehrt jedoch ist es möglich, die L -Serie durch Entfernung eines Elektrons aus der L -Schale anzuregen, ohne daß die K -Serie dadurch entstehen müßte. Es ist also möglich, die langwelligeren Serien allein zu erzeugen, es ist aber unmöglich, eine kurzwellige Serie ohne die langwelligeren hervorzubringen. Man versteht aus der Tatsache des *Pauli*-Verbotes auch sofort, daß im Röntgengebiet keine Absorptionslinien auftreten können, die etwa den *Fraunhofer*-schen Linien im Sonnenspektrum entsprechen, so daß es im Röntgengebiet nur Absorptionskanten geben kann, deren Wellenlänge immer kürzer sein muß als die Wellenlänge der kürzesten Linie der betrachteten Serie. Durchdringt beispielsweise ein kontinuierliches

Röntgenspektrum ein Element, so wird an der Stelle, an der die Energie der Primärstrahlung nicht mehr ausreicht, ein K -Elektron an die äußerste Grenze des Atoms zu heben, die Absorption plötzlich viel geringer werden und die Durchdringungsfähigkeit des Elementes für langwellige Strahlen größer sein als für kurzwellige, während im allgemeinen ja die Durchdringungsfähigkeit der kurzwelligen Strahlen größer ist als die der langwelligen. Diese Unstetigkeitsstellen in der Absorption nennt man Absorptionskanten. Ist Primärstrahlung vorhanden, deren Wellenlänge kürzer als die der Absorptionskante ist, so muß das absorbierende Medium immer eine charakteristische Strahlung aussenden, wobei nie einzelne Linien, sondern immer die gesamte Serie bzw. Teilserie entstehen muß. So entsteht aus Gründen, die hier nicht näher angeführt werden sollen, die gesamte K -Serie auf einmal, die L -Serie in drei Teilserien.

Abb. 4 zeigt den Zusammenhang zwischen der Absorptionskante und dem Emissionsspektrum für die K -Serie. Aus diesen Überlegungen folgt, daß unter Umständen in einem Analysengut die Strahlung eines Elementes, dessen Absorptionskante gerade ungünstig liegt, über Gebühr geschwächt

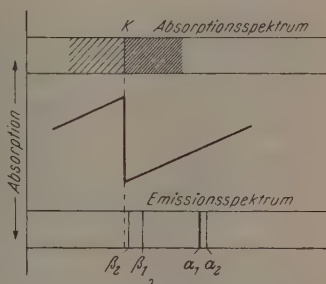


Abb. 4. Schematische Darstellung von Emissionsspektren, Absorptionsverlauf und Absorptionsspektrum in der K -Serie.

wird und zu Fehldeutungen Anlaß gibt. Bei der quantitativen Analyse sind daher Fehlermöglichkeiten durch die selektive Absorption der Röntgenstrahlen der Zusatzelemente zu berücksichtigen. Derartige Überlegungen wurden schon von *G. v. Hevesy* und Mitarbeitern angestellt und sind in der entsprechenden Literatur zu finden.



Abb. 5. Seemann-Röhre mit Einrichtung zur Fluoreszenzanregung.

Es zeigt sich, daß die Fluoreszenzanregung ohne Zweifel der Primäranregung überlegen ist, wenn auch die Intensität des fluoreszenzerregten Spektrums weitaus hinter der des primär angeregten zurücksteht. Jedenfalls aber werden bei der Fluoreszenzanregung chemische Veränderungen durch den Elektronenbeschuß sowie durch Zerstäuben der Probe im elektrischen Feld weitgehend hintangehalten.

Aber auch die Fluoreszenzanregung wurde meist aus Gründen der Intensitätserhöhung innerhalb der Röntgenröhre vorgenommen, das heißt, die untersuchte Probe wurde in das Vakuum der Röntgenröhre eingeschleußt. Abb. 5 zeigt eine solche herkömmliche Anordnung für Fluoreszenzanregung in einer offenen Röntgenröhre. Man erkennt, daß die Probe, wenn auch nicht durch Elektronenbeschuß,

so doch durch die Nähe des Glühfadens der Elektronenquelle erhitzt wird. Bei dieser Anordnung ist der Abstand des Entstehungsortes der Fluoreszenzstrahlung vom Spektrographenspalt fast ebenso groß wie bei der viel lichtstärkeren Primäranregung, weshalb bei Fluoreszenz-

erregung oft untragbar lange Belichtungszeiten resultieren. Diese Erwägungen veranlaßten schon vor vielen Jahren mehrere Forscher, das Analysengut außerhalb der Röntgenröhre anzuregen, welcher Gedankengang in neuerer Zeit zur Konstruktion von technischen Röntgenspektralapparaten mit Außenanregung geführt hat. Die Anregung erfolgt je nach der Apparate-

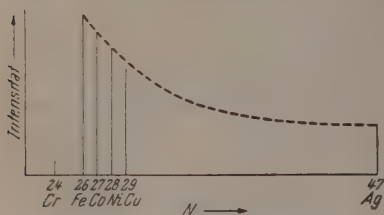


Abb. 6. Einfluß der Wellenlänge der anregenden Strahlung auf die Intensität der sekundär erregten Chromstrahlung.

oder mit charakteristischer Röntgenstrahlung. Die Intensität des sekundär erregten Spektrums ist aber wesentlich von der Wellenlänge der erregenden Strahlung abhängig. Selbstverständlich muß das *Stokessche* Gesetz auf alle Fälle erfüllt sein. Aber auch dann geht aus Abb. 6 hervor, daß die

größte Intensität der Fluoreszenzstrahlung zu erwarten ist, wenn die Wellenlänge der anregenden Strahlung nur ein wenig kürzer ist als die Absorptionskante der anzuregenden Serie. In dieser Abb. 6 ist der Einfluß der Wellenlänge der anregenden Strahlung auf die Intensität der sekundär erregten Chromstrahlung zu erkennen. Während die *K*-Serie von Chrom durch die Chromstrahlung selbst nicht angeregt wird, zeigt sie in Abb. 6 doch eine gewisse, wenn auch geringe Intensität, die offenbar auf die immer vorhandene Bremsstrahlung zurückzuführen ist. Hingegen wird die Chromstrahlung durch Eisenstrahlung intensiv angeregt, während Silberstrahlung nur sehr schwach wirksam ist. Die Wellenlänge der Eisenstrahlung liegt nur um ein wenig niedriger als die der Absorptionskante der Chromstrahlung. Eine charakteristische Strahlung, deren Wellenlänge um rund 150 bis 200 XE kürzer ist als die Absorptionskante der anzuregenden Substanz, ist also am zweckmäßigsten für die Fluoreszenzanregung. Man kann aber auch noch Fluoreszenzstrahlung mit einer Wellenlänge anregen, die bis zu 600 XE kürzer ist als die Absorptionskante der anzuregenden Serie. Die Ursache für die Abnahme der Intensität bei Fluoreszenzanregung mit kurzwelliger Röntgenstrahlung ist u. a. darin zu suchen, daß die kurzwellige Primärstrahlung zu tief in das anzuregende Element eindringt, Fluoreszenzstrahlung im Inneren erregt wird und beim Austritt aus dem angeregten Element eine starke Schwächung erfährt. Wenn man also ausreichende Intensität des Fluoreszenzspektrums erhalten will, so ist eine Anregung mit einer Strahlung definierter Wellenlänge zweckmäßig. Dies setzt allerdings voraus, daß man einigermaßen über das zu suchende Element Bescheid weiß, eine Voraussetzung, die im allgemeinen bei der Spektralanalyse erfüllt ist. Zur Durchführung der Außenanregung mit charakteristischer Primärstrahlung kann man sich grundsätzlich abgeschmolzener oder offener Röntgenröhren bedienen. Verwendet man abgeschmolzene, also technische Röntgenröhren, so muß man mehrere mit den geeigneten Anoden ausgestattete Röhren vorrätig halten und wahlweise verwenden, während man bei offenen Röhren bloß die Anoden auswechseln muß. Im ersten Falle erübrigen sich sämtliche Vakuumschwierigkeiten, während das Arbeiten mit offenen Röhren größere Freizügigkeit in der Wahl der Strahlung und billigeren Betrieb mit sich bringt. Am Institut des Verfassers wurde von *H. Herglotz* eine offene Röhre verwendet, deren Konstruktion aus Abb. 7 hervorgeht. Die Röhre ist so gebaut, daß die Kathodenstrahlen auf eine äußerst dünne, gut gekühlte Aluminiumfolie treffen, die einen schmalen Schlitz überdeckt, der zum Austritt der Röntgenstrahlen vorgesehen ist. Das Innere der Aluminiumfolie wird entweder durch Bedampfen oder durch kathodisches Aufstäuben mit dem Element überzogen, dessen charakteristische Strahlung man zur Anregung der Fluoreszenzstrahlung wünscht. Die zu untersuchende

Probe, die nun auch im flüssigen Zustand vorliegen kann, wird außerhalb der Röntgenröhre ganz nahe an das Austrittsfenster gebracht. Sie kann jetzt auch eine große Oberfläche besitzen, muß nicht zerstört werden, darf also ein Werkstück in technischer Form sein. Ihre charakteristische Strahlung wird außerhalb der Röhre erzeugt, in den Spektrographen

geleitet und spektral analysiert. Über dieses Verfahren berichtete *H. Herglotz* gesondert⁷.

Im vorliegenden Fall soll die Fluoreszenzanregung für einen anderen Zweck besprochen werden. Liegt beispielsweise ein Körper vor, dessen einzelne Teile aus verschiedenen Elementen bestehen, so ist es möglich, die einzelnen Bestandteile zu verschieden intensiver Fluoreszenzstrahlung anzuregen. Als Beispiel diene etwa ein Eiseneinschluß in Aluminium. Bestrahlt man einen Körper aus Aluminium, in dem Eisenkörner eingebettet sind, mit Kupferstrahlung, so wird die charakteristische Strahlung des Aluminiums nur schwach erregt und wegen ihrer großen Wellenlänge von über $8 \text{ \AA}$ in Luft vollkommen absorbiert.

Die Eisenstrahlung hingegen wird durch die primäre Kupferstrahlung viel stärker angeregt, ihre Wellenlänge ist zudem so, daß sie in Luft nur mäßig geschwächt wird. Man wird das Eisen also unbeeinflusst vom Grundelement bestimmen können. Nun ist es in vielen Fällen erwünscht, über die Lage der Einschlüsse Auskunft und zugleich ein vergrößertes Bild der Probe zu erhalten. Beides erreicht man mit der *Fluoreszenz-Röntgenlupe* des Verfassers. Das Schema der Röntgenlupe geht aus Abb. 8 hervor. Das Bild entsteht dabei nach dem Prinzip der Lochkammermethode, die Vergrößerung ist durch deren Gesetze bedingt.

Kann man schon auf diesem Wege eine gewisse Vergrößerung erreichen, so eignen sich die Bilder auch noch sehr gut zur optischen Nach-

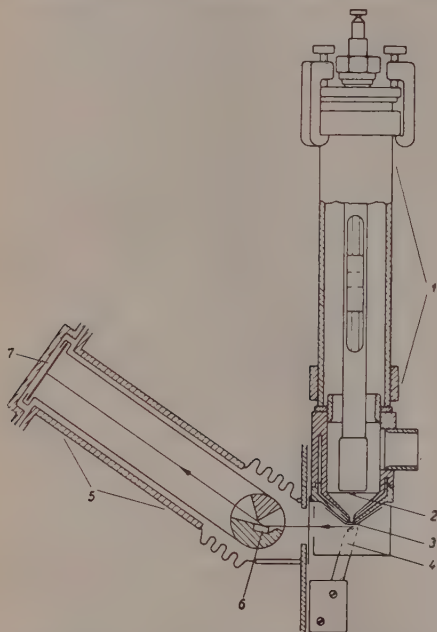


Abb. 7. Schema der Röntgenröhre mit Durchstrahlanode im Betrieb mit einem Lochkamera-Spektrographen. 1 Durchstrahlanodenröhre, 2 Kathode, 3 Durchstrahlanode, 4 Sekundärstrahler, 5 Seemann-Spektrograph Type 64 (Lochkameramethode), 6 Kristall, 7 Film.

vergrößerung. Zur Anregung der Fluoreszenzstrahlung der zur Vergrößerung vorgesehenen Probe ist sowohl Bremsstrahlung als auch charakteristische Strahlung verwendbar. Die im Vorliegenden untersuchten Proben wurden mit charakteristischer Strahlung angeregt. Beispielsweise zeigt Abb. 9 verschiedene Metallsalze aus den Elementen Chrom bis Nickel, die mit Kupferstrahlung bestrahlt wurden. Zur leichteren Zuordnung der Metallsalze wurden aus ihnen die Zeichen der chemischen Elemente geformt. Man sieht aus dieser vergrößerten Abbildung der geformten Metallsalze, daß von Kupferstrahlung, wie dies aus Abb. 6 ohne weiteres hervorgeht, in erster Linie die Eisenstrahlung intensiv angeregt wird, während die Nickelstrahlung selbst nur mehr durch die Bremsstrahlung sowie durch die Kupfer- $K\beta$ -Strahlung geringe Anregung erfährt. Auf

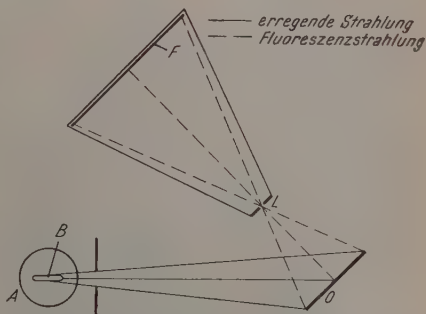


Abb. 8. Schema der Fluoreszenz-Röntgenlupe nach der Lochkammermethode. A Anode, B Brennfleck, O Objekt, L Lochblende, F Film.

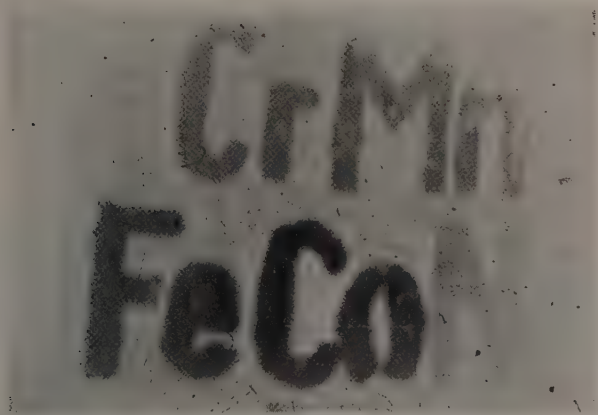


Abb. 9. Röntgenlupenbild verschiedener Metallsalze, erregt mit Kupferstrahlung (Vergrößerung $\sim 1:3$).

diese Weise ist es möglich, die einzelnen Elemente zur Fluoreszenzstrahlung anzuregen, die Fluoreszenzstrahlung in der Lochkamera abzubilden und ein vergrößertes Bild der einzelnen strahlenden Elemente

zu erhalten. Es handelt sich also hier nicht um eine Spektralanalyse im gewöhnlichen Sinn, sondern um eine topographische Zuordnung

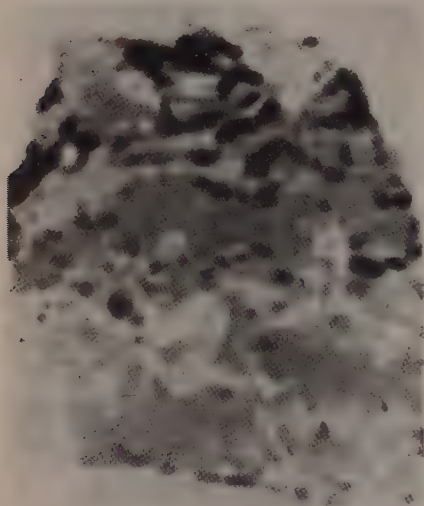


Abb. 10. Röntgenlupenbild eines eisenhaltigen Quarzes, angeregt mit Kupferstrahlung (Vergrößerung $\sim 1:3$).

der einzelnen zur Fluoreszenzstrahlung angeregten Elemente. Als praktisches Beispiel der Anwendung der Fluoreszenzröntgenlupe diene die Abb. 10. In diesem Fall wurde ein eisenhaltiger Quarz mit Kupferstrahlung angeregt. Man erkennt ganz deutlich die dunklen Flecke in dem Quarzkristall, die von dem angeregten Eisen herrühren, während der Quarz eine durch die allgemeine Streustrahlung bedingte graue Grundfläche liefert.

Die Frage war nun, ob dieses Verfahren nicht etwa zu große Analysenmengen benötigt. Um dies zu klären, wurde eine Diapositivkopie mit Eisen blau getönt. Die Eisenmengen, die bei der Blautönung auftreten, sind bestimmt gering. In Abb. 11a ist die Kopie dieser Photoaufnahme zu sehen. Das blaugefärbte Diapositiv wurde nun mit Kupferstrahlung be-

strahlt und in Abb. 11b



Abb. 11 a und b. Kopie eines eisengetonten Diapositivs (a) und Röntgenlupenbild dieses Diapositivs (erregt mit Kupferstrahlung) (b).

das vergrößerte Fluoreszenzröntgenbild des Diapositivs wiedergeben. Man erkennt aus dem Röntgenbild nicht nur die Vergrößerung durch die Röntgenlupe, sondern auch ganz deutlich die Einzelheiten des primären Bildes, etwa die Blätter des Baumes oder das Segelschiff. Wenn dieses letzte Bild auch mehr instruktiven Zwecken dient, so zeigt es dennoch, wie geringe Analysenmengen zur Fluoreszenzröntgenlupe benötigt werden. Diese dient also dazu, gewisse Elemente durch die Fluoreszenzstrahlung anzuregen, damit zu identifizieren und ihre Lage in der Probe, womöglich im vergrößerten Maßstab, und zwar sowohl in direkter Röntgenvergrößerung als auch in optischer Nachvergrößerung, wiederzugeben.

Es muß besonders erwähnt werden, daß dieses Verfahren nicht verwechselt werden darf mit dem Bildspektrographen von *L. v. Hámos*⁶,

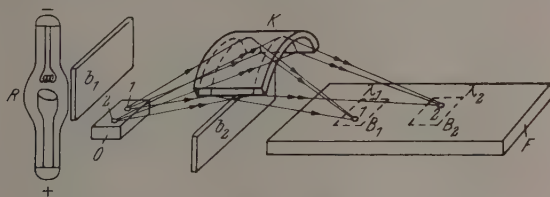


Abb. 12. Schema des Bildspektrographen nach *L. v. Hámos*.

dessen Schema Abb. 12 zeigt. Bei diesem Bildspektrographen mit gebogenem Kristall tritt eine spektrale Zerlegung des Fluoreszenzlichtes der sekundär erregten Probe ein. Wie in der normalen Spektroskopie werden nun die einzelnen Wellenlängen durch die Spektralanalyse an verschiedene Stellen gebeugt. Die Lage der Schwärzungen ist sowohl vom Entstehungsort als auch von der Wellenlänge der Fluoreszenzstrahlung abhängig. Zum Unterschied vom *Hámos*schen Bildspektrographen liefert die Lochkamera ein vollkommen ähnliches Abbild der strahlenden Objekte, wobei infolge der verschiedenen Anregungsbedingungen die Intensität der Bildteile Auskunft über deren Zusammensetzung liefert.

Den Herren *H. Herglotz* sowie *W. Haidinger* bin ich für die Durchführung der Aufnahmen zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Die außerordentliche Einfachheit des Aufbaues der Röntgenspektren sowie ihre weitgehende Unempfindlichkeit gegen chemische Bindung lassen die Röntgenspektroskopie als das gegebene Verfahren der Spektralanalyse erscheinen. Daß sich die Praxis dennoch so selten dieses Hilfs-

mittels bedient, hat mehrere Ursachen. Vor allem wird häufig die zu untersuchende Probe auf die Anode der Röntgenröhre gebracht und mit Elektronen beschossen, wobei leicht verschiedene Mißstände auftreten. Erst in neuerer Zeit liefert die Industrie technische Apparaturen zur Fluoreszenzanregung außerhalb der Röntgenröhre. Auch im Institut des Verfassers wurde eine Spezialröhre für diesen Zweck gebaut. Grundsätzlich kann man bei Außenanregung in Luft nur die Elemente mit einer Ordnungszahl größer als $N = 21$ erfassen, da nur diese eine *K*-Serie liefern, die nicht schon in Luft fast vollständig absorbiert wird. Für Elemente relativ hoher Ordnungszahl wird man mit Erfolg die *L*-Serie heranziehen. In allen Fällen ist aber das Anodenmaterial der Röntgenröhre so zu wählen, daß die Wellenlänge der Röntgenstrahlen um 150 bis 200, höchstens aber 600 XE kürzer ist als die Absorptionskante der Serie, die untersucht werden soll. Es wird darauf hingewiesen, daß es dem Verfasser mit Hilfe der Fluoreszenzanregung gelang, eine Fluoreszenzanalyse mit einer vergrößerten Abbildung, also mit einer Röntgenlupe zu verbinden. Bestrahlt man nämlich eine Probe, die Einschlüsse enthält, mit geeigneter Röntgenstrahlung, so senden die Einschlüsse verschieden intensive Fluoreszenzstrahlungen aus, die durch Lochkameraabbildung ein vergrößertes Bild der zu untersuchenden Probe und Lokalisation der Einschlüsse liefern. Die so erhaltene Aufnahme kann durch optische Nachvergrößerung noch den besonderen Zwecken der Praxis angepaßt werden.

Summary.

The extraordinary simplicity of the structure of röntgen spectra as well as their marked insensitivity toward chemical binding makes it likely that röntgen spectroscopy is the procedure most suited for spectral analysis. However, this method is used seldom in actual practice for several reasons. Above all, the sample is frequently placed on the anode of the röntgen tube and bombarded with electrons and this easily leads to various disadvantages. Only in recent times the industry has made available technical equipment for fluorescence activation outside the x-ray tube. A special tube for this purpose has been built also in the author's laboratory. Fundamentally, when the excitation is carried out externally in the air, only the elements with atomic numbers larger than $N = 21$ can be detected, since they alone give a *K*-series which is not almost completely absorbed merely in the air. For elements of relatively higher atomic numbers, the *L*-series can be employed with success. However, in all cases, the anode material of the röntgen tube must be so chosen that the wave length of the tube is 150 to 200, at most, however, 600 XE shorter than the absorption edge of the series which is to be investigated. It is pointed out that with the aid of fluorescence activation, it is possible to combine a fluorescence analysis with an enlarged picture, i. e., with a röntgen lens. If, for example, a sample which contains inclusions, is irradiated with a suitable x-ray beam, the inclusions emit fluorescence radiations of various intensities, which furnish, by means of a camera image,

an enlarged picture of the sample being studied and of the localization of the inclusions. The photograph obtained in this manner can be enlarged optically and adapted to the special needs of industry.

Résumé.

La grande simplicité de structure des spectres de rayons X ainsi que leur non-dépendance vis-à-vis des liaisons chimiques, font de la spectrographie de rayons X un procédé d'analyse particulièrement intéressant. Actuellement cependant, on utilise rarement en pratique cette méthode pour diverses raisons. Tout d'abord l'échantillon est fréquemment placé sur l'anode et bombardé directement par les électrons; ceci entraîne plusieurs inconvénients. Depuis peu de temps on dispose d'un équipement industriel permettant d'exciter la fluorescence extérieurement au tube à rayons X . Dans ce but on a construit dans le laboratoire de l'auteur un tube spécial. En principe, lorsque l'excitation a lieu extérieurement, donc dans l'air; seuls les éléments de numéro atomique supérieur à $Z = 21$ peuvent être détectés car ce sont les seuls dont la série K ne soit pas presque complètement absorbée par l'air. On peut employer avec succès la série L pour les éléments de numéro atomique élevé. Cependant, dans tous les cas, on doit choisir l'anticathode du tube à rayons X de telle sorte que la radiation émise par le tube est une longueur d'onde comprise entre 150 et 200 UX mais plus courte au plus de 600 UX que la discontinuité d'absorption de la série qui doit être étudiée. On souligne la possibilité, lorsqu'on excite la fluorescence, de combiner l'analyse par fluorescence avec l'agrandissement du diagramme, c'est-à-dire avec une lentille à rayons X . Par exemple si on irradie avec un faisceau convenable de rayons X un échantillon contenant des inclusions, les inclusions émettent des radiations de fluorescence d'intensités différentes qui fournissent par le moyen d'une chambre photographique, une image agrandie de l'échantillon étudié sur laquelle on peut localiser les inclusions. La photographie ainsi obtenue peut être agrandie optiquement suivant les exigences spéciales de l'industrie.

Literatur.

¹ *M. Siegbahn*, Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Berlin: J. Springer. 1931.

² *F. Regler*, Grundzüge der Röntgenphysik. Berlin und Wien: Urban und Schwarzenberg. 1937.

³ *R. Glocker*, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1949.

⁴ *G. v. Hevesy, J. Böhm und A. Faessler*, Z. Physik **63**, 74 (1930).

⁵ *H. Herglotz*, Abhandlungen des Dokumentationszentrums für Technik und Wirtschaft, Heft 13, Wien 1952; daselbst weitere Literatur.

⁶ *L. v. Hámos*, Metallwirtschaft **15**, 433 (1936).

⁷ *H. Herglotz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 684.

Institut für Experimentalphysik der Technischen Hochschule Wien, Österreich.

Neue Wege und Ergebnisse der Röntgenspektroskopie.

Von

H. Herglotz.

Mit 11 Abbildungen.

[Eingeleitet am 10. November 1914.]

Zwei Dinge sind es, die die Röntgenspektroskopie wesentlich von der optischen unterscheiden: die Einfachheit der Röntgenspektren und die Tatsache, daß die Röntgenspektroskopie im allgemeinen eine Spektroskopie des festen Zustandes ist.

Die erste der beiden Tatsachen ist so geläufig, daß es kaum notwendig sein dürfte, sie näher zu belegen. Die zweite Tatsache läßt sich am besten an Hand von Abb. 1 beweisen, die in krasser Form den Unterschied

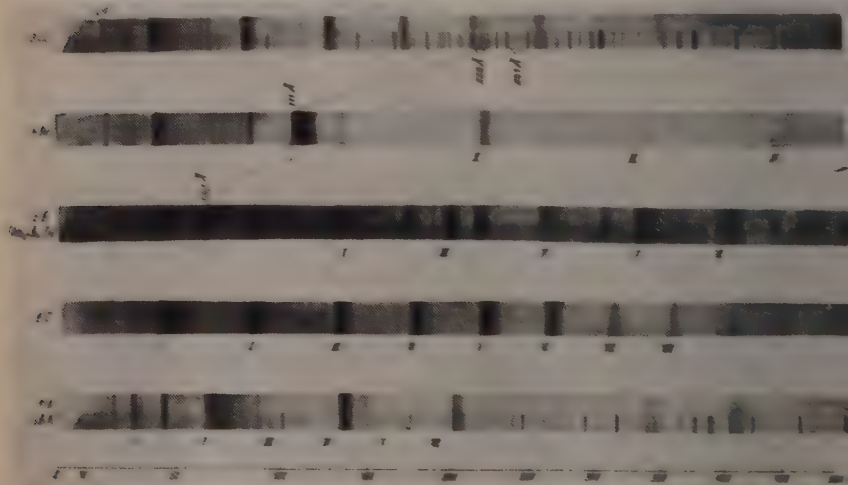


Abb. 1. Die K-Strahlen der niedrigsten Elemente¹.

zwischen optischen und Röntgenspektren darlegt. Es sind darauf von *M. Siegbahn* und *T. Magnusson*¹ gewonnene Diagramme der *K*-Serien leichter Elemente wiedergegeben. Auf die gleiche Platte wurden mit dem gleichen Apparat, einem Konkavgitter-Spektrographen, optische Funkenlinien hochionisierter Atome aufgenommen. Während die optischen Linien von isolierten Ionen herrühren, deren jedes ein Individuum mit diskreten Niveaus ist, stammen die Röntgenlinien von Atomen, die dem Kollektiv des Gitters angehören, von Elektronenbändern herrühren und daher diffus sind. Abb. 2, die ebenfalls von *Siegbahn* und *Magnusson*¹ stammt, zeigt dies nochmals ganz deutlich speziell für den Fall der *L*-Linie des Aluminiums und Aluminiumoxyds. Die Röntgenlinie ist regelrecht ein Abbild der Elektronenverteilung des Bandes, aus dem sie stammt. Für diese äußerst langwelligen Röntgenlinien sind solche Bindungseffekte besonders kraß.

Die Röntgenspektroskopie mit ihrem immerhin höheren experimentellen Aufwand wird also zweckmäßigerweise nur

dann anzuwenden sein, wenn sie entweder der optischen gegenüber Vorteile bringt oder wenn sie Erkenntnisse zu gewinnen gestattet, die auf anderem Wege nicht zu erhalten sind. Es sei nun von zwei Fällen berichtet, in denen eine vorteilhafte Anwendung der Röntgenspektroskopie möglich war.

Für analytische Zwecke hat sich die Röntgenspektroskopie trotz der Einfachheit der Spektren nicht durchsetzen können. Der Chemiker nimmt, um seltene Elemente zu suchen und zu bestimmen, lieber hunderte Linien der optischen Spektren in Kauf, die er entwirren muß, als daß er seine Substanz in das Vakuum der Röntgenröhre einschleußt. Bei metallischen Proben, die man auf die Anode auflöten und primär untersuchen kann, wäre das aber noch verhältnismäßig einfach. Empfindliche Substanzen, die man sekundär erregen muß, sind schon viel unangenehmer und Substanzen mit höherem Dampfdruck oder Flüssigkeiten schließen sich ganz aus. In neuerer Zeit liest man in der amerikanischen Literatur wieder öfters die Anwendung der Röntgenspektroanalyse und es werden sogar technische Anlagen hierfür industriell erzeugt. Man bedient sich dabei, um dem „horror vacui“ der Analytiker Rechnung zu tragen, der

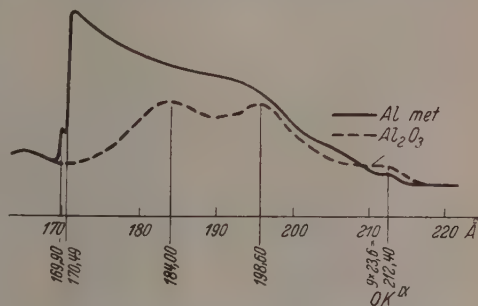


Abb. 2. Photometerkurven der *L*-Linie von Aluminium mit Al met. bzw. Al_2O_3 als Strahlengeber. Im letzten Falle ist noch die Sauerstofflinie in 9. Ordnung gut zu sehen¹.

Außenanregung, regt also die zu untersuchende Substanz mit der aus dem Fenster einer technischen, abgeschmolzenen Röntgenröhre austretenden Strahlung an, welches Verfahren an und für sich schon auf *Glocker* und *Schreiber*² zurückgeht. Die Fluoreszenzstrahlung zerlegt man an einem Kristall und registriert sie mit dem Zählrohr. Solche Anlagen

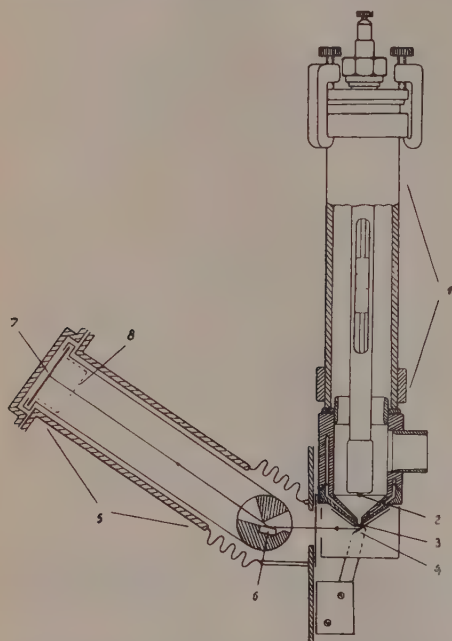


Abb. 3. Schema der Apparatur zur Registrierung der außerhalb der Röhre erregten Chrom- $K\alpha_3$ -Linie³.

1 Durchstrahlanodenröhre, 2 Kathode, 3 Durchstrahlanode, 4 Sekundärstrahler, 5 Seemannspektrograph Type 64, 6 Kristall, 7 Film, 8 Aluminiumfilter.

sind zwar elegant, doch nicht für jedes Laboratorium erschwinglich. An unserem Institut wurde nun eine Anlage für spektralanalytische Zwecke entwickelt, die mit ganz einfachen Mitteln Außenanregung gestattet. Abb. 3 zeigt die Apparatur, wie sie ursprünglich in Verbindung mit einem Lochkameranasspektrographen zur Registrierung der außen angeregten Chrom- $K\alpha_3$ -Linie in Verwendung stand³. Die Röhre, die viel kleiner ist als die bekannte Seemannröhre, nach deren Vorbild sie gebaut ist, ist mit einer Durchstrahlanode ausgestattet. Ein schlitzförmiges Fenster ist mit einer 40- μ -Aluminiumfolie überzogen, auf die man eine dünne Schicht des gewünschten Anodenmaterials aufdampfen kann. Die Elektronen werden in der Anoden-

schicht gebremst, die entstehende Strahlung tritt auf der anderen Seite der Anode aus und erregt die zu untersuchende Substanz außerhalb der Röhre. Hier wurde mit Eisenstrahlung die Chrom- K -Serie erregt und die Intensität des Chrom- $K\alpha_3$ -Satelliten, eines schwachen Begleiters des $K\alpha$ -Dubletts, bei Sekundärerregung gemessen. Die Existenz dieser schwachen Linie im Fluoreszenzspektrum war nämlich umstritten, die Klärung der Frage aber von theoretischem Interesse und hatte sogar Theoretiker wie *L. de Broglie*⁴ beschäftigt. Es konnte mit dieser Anlage, bei der die Fluoreszenzerregung im feldfreien Raum außerhalb der Röhre erfolgte und daher Streuelekttronen nicht fälschen konnten, entschieden

werden, daß im Falle des Chrms die α_3 -Linie bei sekundärer Erregung nur $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ der Intensität bei primärer Erregung besitzt, ein Ergebnis, das von *Coster* und *Druyvesteyn*⁵ auf Grund theoretischer Überlegungen für die angenommene Art der Entstehung vorhergesagt worden war.

Für analytische Zwecke, wo es auf kurze Belichtungszeiten ankommt, war diese Anordnung nicht zu brauchen. Sollen kurze Belichtungszeiten

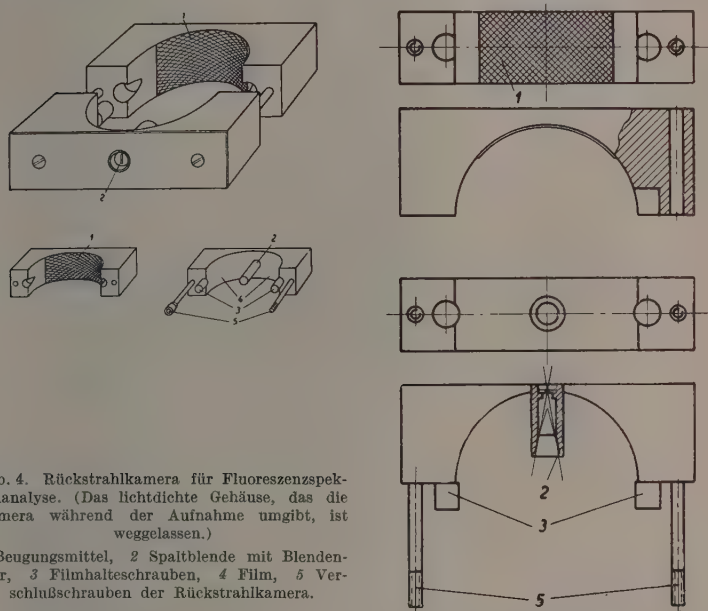


Abb. 4. Rückstrahlkamera für Fluoreszenzspektralanalyse. (Das lichtdichte Gehäuse, das die Kamera während der Aufnahme umgibt, ist weggelassen.)

1 Beugungsmittel, 2 Spaltblende mit Blendenrohr, 3 Filmhalteschrauben, 4 Film, 5 Verschlussschrauben der Rückstrahlkamera.

mit Einfachheit der Bedienung und leichter Herstellbarkeit des Aufnahmeapparats verbunden sein, so kommt, entgegen der allgemeinen Gepflogenheit, kein Einkristall, sondern ein vielkristallines Beugungsmittel in Frage. Dieses liefert zwar nicht so schöne Spektrallinien wie der Einkristall, die Zuordnung der erhaltenen Linien ist auch nicht ganz so einfach, doch kann man unter geschickter Ausnutzung der Gesetzmäßigkeiten damit durchaus dem Einkristall konkurrenzfähig werden. Beschränkt man sich nämlich auf Glanzwinkel $65^\circ < \vartheta < 90^\circ$, arbeitet also im Rückstrahlverfahren, so erreicht man trotz geringer Abmessungen der Kamera hohe Dispersion $\frac{\partial \vartheta}{\partial \lambda}$ (ϑ = Glanzwinkel, λ = Wellenlänge). Das Verfahren wird dadurch selektiv. Wendet man noch das Fokussierungsprinzip an, vereinigt also von der Blende divergent ausgehende Strahlen wieder auf dem Film, so erreicht man hohe Lichtstärke. Eine Kamera, die diese

Eigenschaften in sich vereint, ist die Ringfilmkamera nach *F. Regler*⁶. Für die speziellen Erfordernisse der Untersuchung der Strahlung, nicht der Gitterabmessungen, kann die Kamera noch wesentlich vereinfacht

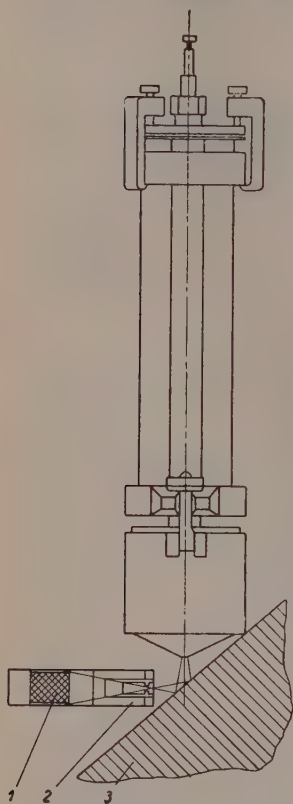


Abb. 5. Anordnung zur sogenannten „Rückstrahlerregung“.

1 Beugungsmittel, 2 Film, 3 Werkstück.

werden. Abb. 4 zeigt die hier verwendete Kamera in Grund-, Auf- und Schrägriß ohne das lichtdichte Gehäuse, das zwecks Anschaulichkeit weggelassen wurde. Das Beugungsmittel, das hier also die Funktion des Kristalls beim Spektrographen ausübt, stellt man sich so feinkristallin her, daß die Linie auch ohne Drehung der Kamera homogen ist. Es fällt also jeder Dreh- und Schwenkmechanismus weg. Das Beugungsmittel ist leicht zu wechseln, die Aufnahmezeiten recht kurz, so daß man leicht durch eine Aufnahme mit einem zweiten Beugungsmittel strittige Linien klären kann. Die Herstellung und Bedienung einer solchen Kamera ist sehr einfach. Zunächst wurden sämtliche technisch wichtigen Elemente von Titan (22) bis Zink (30) fluoreszenzspektroskopiert⁷. Der Hauptvorteil ist dabei noch, daß man, wie Abb. 5 erkennen läßt, solche Fluoreszenzaufnahmen zerstörungsfrei am Werkstück durchführen kann. Hingegen sind die Belichtungszeiten kürzer, wenn man das Analysengut in dünner Schicht durchstrahlt und sowohl erregte als auch erregende Strahlung in die Kamera eintreten läßt. Abb. 6 zeigt einige Aufnahmen. Die Belichtungszeiten sind dabei, je nach den Bedingungen, 5 Minuten bis 1 Stunde. Die Apparatur ist aber noch nicht das Optimum, sondern noch sehr entwicklungsfähig.

Kann man also mit dem gezeigten Verfahren Fluoreszenz-Spektalanalyse an festen Körpern bzw. an Flüssigkeiten betreiben, wobei die Mittel ganz einfach und leicht selbst herzustellen sind, so erreicht man, daß die Röntgenspektroskopie in gewissen Fällen die eingangs erwähnte Forderung, anderen Verfahren überlegen zu sein, erfüllt.

Es sei nun noch kurz von einer apparativen Anordnung berichtet, die dem zweiten eingangs erwähnten Zweck dienen sollte, bei dem die

$\text{Cu } K\alpha \text{ (433)}$
 $\text{Ti } K\alpha \text{ (022)}$
 $\text{Cu } K\alpha \text{ (224)}$

Titan, erregt mit Kupferstrahlung,
 Aluminiumgitter, 40 kV, 150 mAmin

Vanadin, erregt mit Eisenstrahlung,
 Wolframingitter, 40 kV, 300 mAmin

Chrom, erregt mit Eisenstrahlung,
 Aluminiumgitter, 40 kV, 240 mAmin

Mangan, erregt mit Zinkstrahlung,
 β -Nickelgitter, 45 kV, 140 mAmin

Eisen, erregt mit Nickelstrahlung,
 Wolframingitter, 40 kV, 240 mAmin

Kobalt, erregt mit Kupferstrahlung,
 Wolframingitter, 40 kV, 120 mAmin

Eisen, erregt mit Nickelstrahlung,
 Wolframingitter, 40 kV, 270 mAmin

Nickel, erregt mit Zinkstrahlung,
 Wolframingitter, 40 kV, 300 mAmin

Kupfer, erregt mit Bremsstrahlung,
 Aluminiumgitter, 35 kV, 1440 mAmin

Zink, erregt mit Bremsstrahlung,
 Wolframingitter, 40 kV, 200 mAmin

Werkstück aus Messing, erregt mit
 Bremsstrahlung, Wolframingitter,
 35 kV, 1350 mAmin

$\text{Zn } K\alpha \text{ (033)} \quad K\beta \text{ (233)}$
 $\text{Cu } K\alpha \text{ (004)}$
 $\text{Cu } K\beta \text{ (024)}$

Abb. 6. Fluoreszenzspektrogramme mit durchstrahltem Präparat (a) und nach dem Prinzip der
 Abb. 5 gewonnen (b).

Röntgenspektroskopie Erkenntnisse vermittelt, die auf anderem Wege nicht zu erlangen sind. Es ist bereits gezeigt worden, daß besonders im langwelligen Röntgengebiet aus dem Röntgenspektrum Auskünfte über die chemische und die Gitterbindung zu erhalten sind. Es gibt eine große Zahl von Untersuchungen im Gebiet der langwelligen Röntgenstrahlung, hauptsächlich bei Elementen der zweiten Horizontalreihe des periodischen Systems. Dort liegt nämlich das Optimum des Kompromisses zwischen

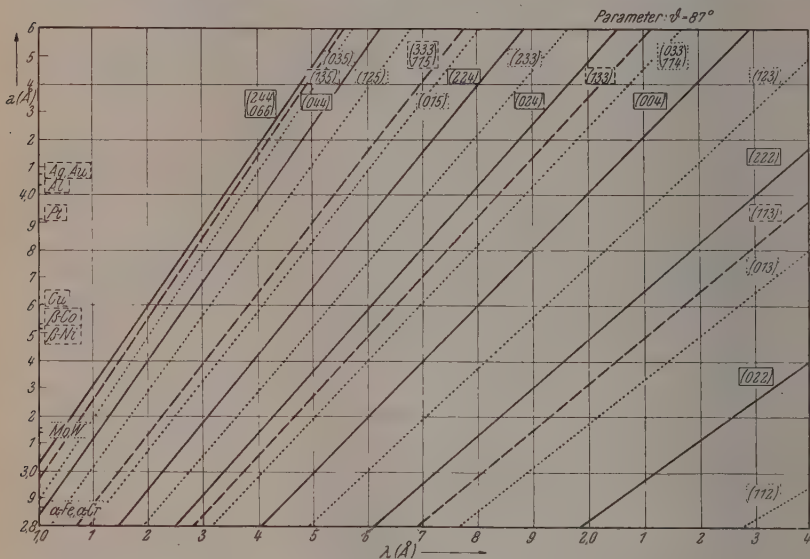


Abb. 7. Verlauf der Funktion $a = \frac{\lambda}{2 \sin \varphi} \sqrt{\sum h_i^2}$ für $\varphi = 87^\circ$ und mehrere h_i . Dient zum Auffinden der für eine bestimmte Strahlung passenden Gitterkonstante.

— — — — — kubisch flächenzentriert, ... kubisch raumzentriert, ————— kubisch flächen- und raumzentriert.

guter Beobachtbarkeit und apparativen Schwierigkeiten. Hingegen gibt es nur wenige Ergebnisse im Bereich der technischen Metalle, wo der Bindungseffekt bereits sehr klein ist. Dieses Gebiet konnte ebenfalls durch Einführung vielkristalliner Beugungsmittel an Stelle von Einkristallen, also mit relativ einfachen Mitteln, der Untersuchung zugänglich gemacht werden⁸.

Es ist seit langem bekannt, daß man unter Verwendung sehr großer Glanzwinkel einen hohen Grad der Genauigkeit bei der Bestimmung von Gitterabmessungen erreicht. Man nutzt bei diesen genauesten Bestimmungen der Gitterabmessungen die Gesetzmäßigkeit aus, daß die Änderung $\Delta\vartheta$ des Glanzwinkels ϑ , die einer Änderung Δd des Netz-

ebenenabstands d entspricht, mit dem Tangens des Glanzwinkels wächst. Es gilt also:

$$\Delta\vartheta = -\frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg} \vartheta,$$

wobei das λ , wie immer bei Messungen des Gitterparameters, monochromatisch, also konstant ist. Dabei wählt man, um einen passenden, möglichst großen Glanzwinkel zu erhalten, ein entsprechendes λ aus, untersucht z. B. Gold mit Nickelstrahlung, Eisen mit Kobalt-, Aluminium mit Kupferstrahlung usw.

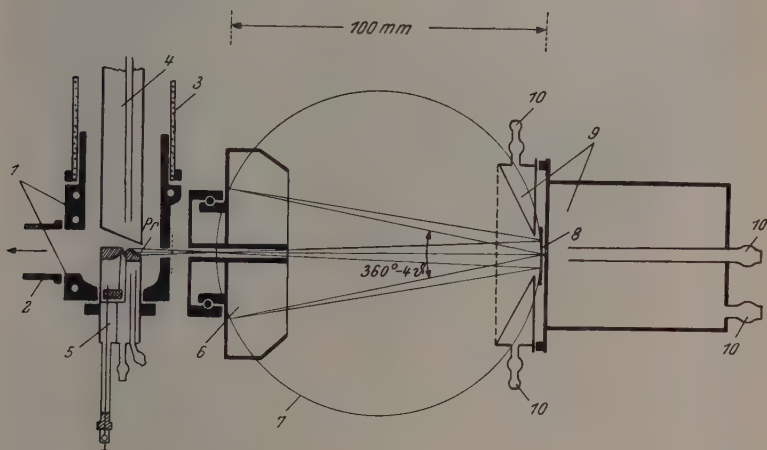


Abb. 8. Schema der Versuchsanordnung zur Registrierung der $K\beta_1$ -Linie von Eisen und Eisenglanz. 1 Röhrenfuß der Seemannröhre, 2 Pumpenanschluß, 3 Glaszylinder, 4 Anode, 5 Kathode mit Sekundärstrahler (Probe Pr), 6 Planfilm-Rückstrahlkamera, 7 Fokussierungskreis, 8 Beugungsmittel (hier Nickel), 9 Temperierkörper, 10 Anschlüsse für den Ultrathermostaten.

Es steht aber nichts entgegen, den Fall umzukehren und mit einem konstanten, passend gewählten Gitter kleinste Änderungen in der Strahlung festzustellen. Man benutzt dann im totalen Differential der Bragg-Gleichung

$$\Delta\vartheta = \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda} - \frac{\Delta d}{d} \right) \operatorname{tg} \vartheta,$$

das erste Glied des Klammerausdrucks, nicht das zweite, wie man es bei der Präzisionsmessung der Gitterkonstante gewöhnt ist. Um die Empfindlichkeit zu steigern, wählt man das ϑ sehr groß, am besten 87° . Ein passendes d , das mit der Strahlung des zu untersuchenden Elements den Glanzwinkel 87° liefert, schafft man sich, indem man durch Legieren zweier Stoffe nach dem Vegardschen Gesetz die gewünschten Gitterabmessungen herstellt. Beim Auffinden des gewünschten Beugungsgitters soll das Diagramm der Abb. 7 behilflich sein. Hier ist der Zusammenhang

zwischen Wellenlänge der Strahlung und Gitterkonstante für verschiedene Netzebenen kubischer Gitter bei einem Glanzwinkel von 87° aufgezeichnet. Hat man also z. B. vor, die Chrom- $K\beta$ -Strahlung zu untersuchen ($\lambda \doteq 2,08 \text{ \AA}$), so findet man im Kupfer mit $a \doteq 3,6 \text{ \AA}$ Gitterkonstante an der Oktaederebene in zweiter Ordnung sofort ein geeignetes Beugungsmittel. Nickel ($K\alpha \doteq 1,66 \text{ \AA}$) läßt sich mit Gold, dem nur 1,67% Platin zulegiert wurden, untersuchen.

Abb. 8 zeigt das Schema der Apparatur, mit der erstmalig unter Verwendung vielkristalliner Beugungsmittel ein Bindungseffekt an der $K\beta_1$ -Linie von Eisen und Eisenglanz nachgewiesen worden war⁸.

In Abb. 9 sind Ergebnisse der Dissertation von E. Deimel⁹ wiedergegeben. Dieser hat die Bindungsabhängigkeit der Kobalt- $K\beta_1$ -Linie mit einem Gitter aus Nickel, dem 15,6% Kupfer zulegiert waren, untersucht. Die β -Linie wurde ausgewählt, weil sie aus einem äußeren Niveau stammt, das von der chemischen Bindung mehr beeinflusst wird als ein inneres. Die Genauigkeit der Messungen liegt bei $\pm 0,05 \text{ XE}$, während die

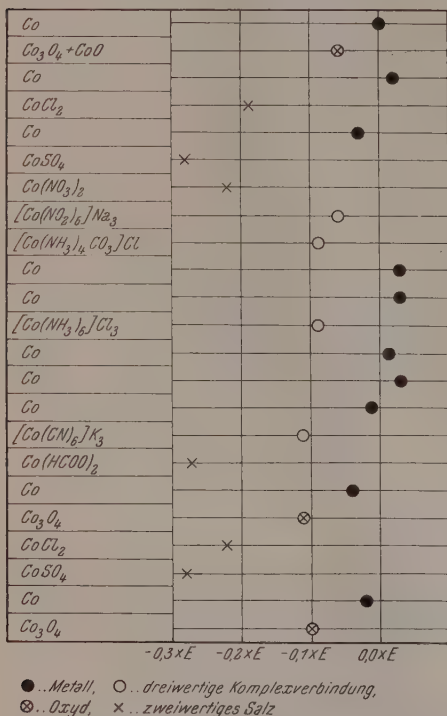


Abb. 9. Verschiebung der Co- $K\beta_1$ -Linie verschiedener Kobaltverbindungen⁹.

Größe des Effekts 0,1 bis 0,3 XE im Falle des Kobalts beträgt. Shinsuke Tanaka und Genjiro Okuno¹⁰, die mit großen Einkristallspektrographen ebenfalls die Bindungsabhängigkeit der technischen Metalle untersucht haben, erreichen diese Genauigkeit trotz ihres beträchtlich höheren apparativen Aufwands bei weitem nicht.

Man liest aus den Ergebnissen Deimels ab, daß die Salze des zweiwertigen Kobalts eine Verschiebung gegen kürzere Wellenlängen von 0,3 XE gegenüber dem Element, die dreiwertigen Komplexverbindungen und die Oxyde eine solche von etwa 0,1 XE aufweisen. Im Falle der

Salze ist die Verschiebung groß genug, um mit freiem Auge wahrgenommen zu werden, wie Abb. 10 zeigen soll. Die Aufnahmen sind gut photometrierbar und konnten also objektiv genau ausgemessen werden.

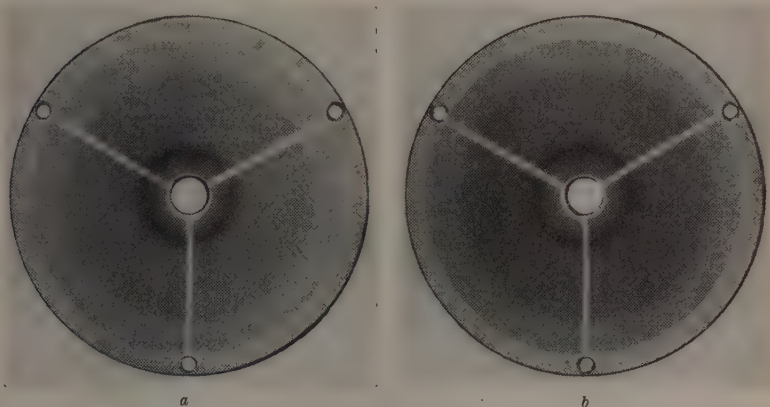


Abb. 10. Kobalt- $K\beta_1$ -Linie, gebeugt an einer Nickel-Kupferlegierung mit 15,6 Gewichtsprozent Kupfer. *a* von Kobaltmetall herrührend, *b* von Kobaltformiat herrührend.

Die in Abb. 10 gezeigten Aufnahmen wurden mit der Planfilmkamera aufgenommen, da sich mit ihrer Hilfe bei großem Abstand zwischen Film und Beugungsmittel ein Effekt sehr deutlich machen läßt. Zweck-

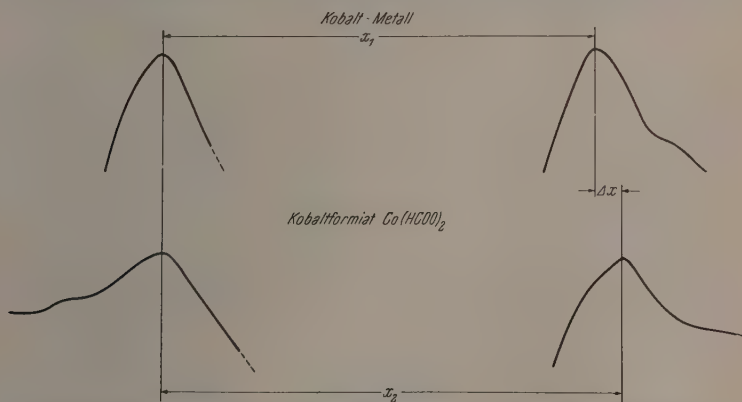


Abb. 11. Mikrophotometerkurven der Ringfilmaufnahmen von Kobalt und Kobaltformiat.

mäßiger bezüglich Belichtungszeit und Photometrierbarkeit ist jedoch die Ringfilmkamera, die im Prinzip bereits weiter oben besprochen wurde. Mit ihr wurden einige Aufnahmen wiederholt und gezeigt, daß ihr Er-

gebnis mit dem von *Deimel* gewonnenen übereinstimmt. Abb. 11 gibt Mikrophotometerkurven von Ringfilmdiagrammen, die mit der Strahlung von Kobaltmetall und Kobaltformat aufgenommen wurden, wieder. Die Verwendung der Ringfilmkamera bringt eine Reduzierung der Belichtungszeit auf weniger als die Hälfte.

Das geschilderte Verfahren erlaubt also, auch mit einfachen Mitteln die Bindungsabhängigkeit des Röntgenspektrums zu untersuchen und schafft die apparativen Voraussetzungen, die Elemente der Ordnungszahl 22 bis 30, die technisch besonders wichtig sind, für die Untersuchung der Bindungsabhängigkeit der Röntgenspektren zu erschließen.

Zusammenfassung.

Es wird eine Röntgenröhre mit Durchstrahlanode zur bequemen Außenanregung von Röntgenspektren beschrieben. Mit ihrer Hilfe konnte die Frage der sekundären Erregung des α_3 -Satelliten im Falle des Chroms geklärt werden. Ferner eignete sich die Röhre zusammen mit vielkristallinen Beugungsgittern gut für ein einfaches spektralanalytisches Verfahren der Elemente Ti (22) bis Zn (30). Schließlich konnte gezeigt werden, daß man bei Verwendung vielkristalliner Beugungsgitter unter Ausnützung bekannter Gesetzmäßigkeiten unter Umständen eine Genauigkeit der Wellenlängenmessung erreicht, die jene mit klassischen Einkristallspektrographen übliche übertrifft. Diese hohe Genauigkeit reicht aus, die geringfügigen Einflüsse chemischer Bindung auf die $K\beta_1$ -Linie von Eisen und Kobalt meßbar zu machen.

Summary.

A röntgen tube is described with a radiating anode for the convenient external excitation of röntgen spectra. With its aid, it was possible to explain the problem of the secondary activation of the α_3 -satellites in the case of chromium. Furthermore, the tube was well suited for use, in conjunction with multicrystalline diffraction gratings, for a simple spectral analytical procedure for the elements Ti (22) up to Zn (30). Finally, it could be shown that with use of multicrystalline diffraction gratings and employment of known regularities, it is possible to attain an accuracy of the measurement of the wave length exceeding that secured with the classic monocrystal spectrograph. This high accuracy is sufficient to bring into the range of measurement the slight influences of chemical binding on the $K\beta_1$ -line of iron and cobalt.

Résumé.

On décrit un tube à rayons X avec une anode rayonnante pour l'excitation externe des spectres de rayons X. En employant ce tube il est possible de résoudre le problème de l'excitation secondaire des satellites α_3 dans le cas du chrome. En outre, ce tube convient très bien pour être employé avec des réseaux de diffraction à cristaux multiples; on a ainsi un procédé simple d'analyse des éléments du titane (22) au zinc (30). Finalement on a pu montrer

qu'en employant des réseaux de diffraction à cristaux multiples et à partir de régularités connues, on peut atteindre une précision dans la mesure des longueurs d'onde qui dépasse celle qu'on atteint habituellement avec un spectrographe à cristal unique. Cette précision élevée suffit pour qu'on puisse mettre en évidence la faible influence de la liaison chimique sur les raies $K\beta_1$ du fer et du cobalt.

Literatur.

- ¹ *M. Siegbahn* und *T. Magnusson*, Z. Physik **87**, 291 (1934).
- ² *R. Glocker* und *H. Schreiber*, Ann. Physik [4] **85**, 1089 (1928).
- ³ *H. Herglotz*, S. B. Österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Klasse **162**, 235 (1953).
- ⁴ *M.* und *L. de Broglie*, Einführung in die Physik der Röntgen- und Gammastrahlen. Leipzig. 1930. S. 59.
- ⁵ *D. Coster* und *M. J. Druyvesteyn*, Z. Physik **40**, 765 (1927); *M. J. Druyvesteyn*, Z. Physik **43**, 711 (1927).
- ⁶ *F. Regler*, Z. techn. Physik **24**, 291 (1943).
- ⁷ *H. Herglotz*, Radex-Rundschau **1954**, 194.
- ⁸ *H. Herglotz*, Anzeiger d. Österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Klasse **1953**, 36.
- ⁹ *E. Deimel*, Dissertation T. H. Wien 1954.
- ¹⁰ *Shinsuke Tanaka* und *Genjiro Okuno*, Jap. J. Physics **9**, 75 (1934); **10**, 1 (1935).

École polytechnique de l'Université de Lausanne.

Anwendung des Röntgenstrahlen-Quantometers in der Analyse.

Von

E. Lüscher.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. Oktober 1954.)

Es ist schon lange bekannt, daß die Röntgenstrahlenspektroskopie zur quantitativen Analyse von Stoffgemischen, Verbindungen und Legierungen herangezogen werden kann¹. Erst in neuerer Zeit hat aber dieser Zweig der Spektroskopie einen großen Aufschwung genommen, vor allem durch die Anwendung von Schwermetallverbindungen in der Technik. Die wichtigsten neueren Arbeiten auf diesem Gebiet seien kurz aufgezählt:

*Brissey*² beschreibt eine Methode zur Analyse von hochtemperaturfesten Legierungen. *Campbell* und *Carl*³ führten mit Röntgenstrahlen quantitative Analysen von Niob und Tantal in Erzen durch. *Adler* und *Axelrod*⁴ benutzen Aluminiumpulver als Binder zur Probenverarbeitung. *Mortimore* und *Romans*⁵ bestimmten Hafnium und Zirkonium in einem Oxydgemisch. *Birks* und *Brooks*⁶ untersuchten Uranlösungen mit röntgenspektroskopischen Methoden. *Hasler* und *Kemp*⁷ bestimmten Fe, Ni, Cr und Mn in rostfreien und Werkzeugstählen.

In den Vereinigten Staaten von Amerika hat sich die Bezeichnung Röntgenstrahlen-Fluoreszenzspektroskopie eingebürgert, da die untersuchten Spektren den sekundär erzeugten Röntgenstrahlen angehören. Leider ist diese Terminologie nicht glücklich, da sie zu Mißverständnissen Anlaß gibt, weil Fluoreszenzstrahlung oft, zu Unrecht natürlich, dem sichtbaren Teil des elektromagnetischen Spektrums zugeordnet wird. Vielleicht wäre, in der deutschsprachigen Terminologie zumindest, die Bezeichnung Sekundärröntgenstrahlenspektroskopie zutreffender.

Der prinzipielle Aufbau eines Röntgenstrahlenspektrometers ist in Abb. 1 aufgezeichnet.

Das Röntgenstrahlenquantometer kann mit maximal acht solchen dispersiven Meßkanälen ausgebildet werden. Als Analysator wird ein

Einkristall, meistens Lithiumfluorid, verwendet; dabei ist der Spektralbereich zwischen $0,6 \text{ \AA}$ und $3,1 \text{ \AA}$ (entsprechend 9° bis 50° Braggscher Winkel). Der Divergenzwinkel des Beryllium-Kupferkollimators kann

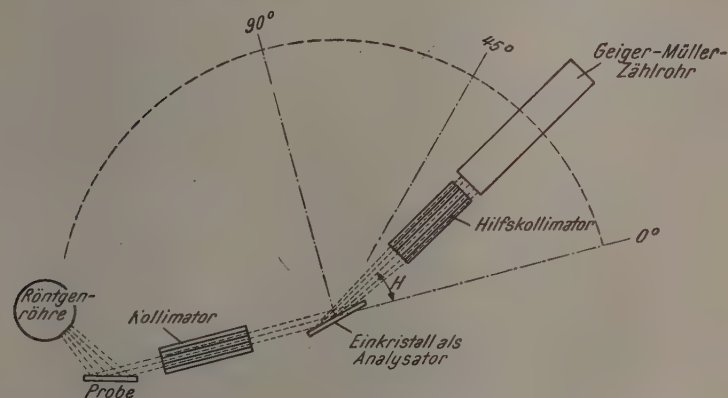


Abb. 1.

entweder mit $0,25^\circ$ oder $0,5^\circ$ gewählt werden. Die Größe der Probe kann maximal $10 \times 10 \times 4,5 \text{ cm}$ sein. Die primären Röntgenstrahlen werden von einer Machlett OEG-60 erzeugt. Als Detektoren werden Geiger-Müller-Zählrohre normaler Bauart mit Alkohol-Argon-Füllung verwendet; dabei können im Plateaugebiet ungefähr $5 \cdot 10^4$ Photonen pro Minute

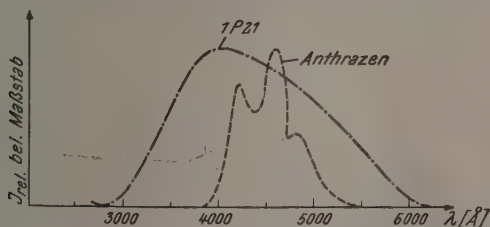


Abb. 2.

gezählt werden. Für höhere Anzahlen von nachzuweisenden Photonen, und vor allem für höhere Energiewerte (kürzere Wellenlängen), eignen sich Szintillationszähler⁸ besser. Am häufigsten wird Anthrazen⁹ als Leuchtkristall verwendet, da seine Lichtausbeute sehr groß ist. In Abb. 2 ist die spektrale Empfindlichkeit eines RCA-Photomultipliers 1 P 21 und eines Anthrazenkristalles wiedergegeben.

Die elektronische Registrierung ist ähnlich ausgebildet wie beim Emissionsquantometer PCQ und ist in Abb. 3 anhand eines Block-schemas dargestellt.

Die prozentuale Standardabweichung dieser Meßanordnung beträgt nur 0,2%.

Prinzipiell können mit einem Röntgenstrahlenspektrometer die Elemente von der Atomnummer 22 (Titan) an aufwärts nachgewiesen werden, da für leichtere Elemente die sekundären Röntgenstrahlen in Luft absorbiert werden. Die untere prozentuale Nachweisgrenze eines

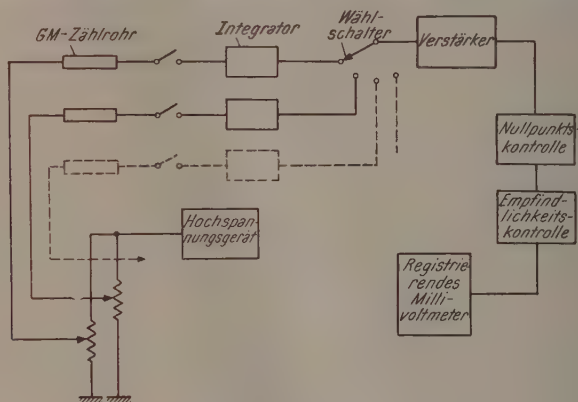


Abb. 3.

Elementes in einer Verbindung ist durch das Verhältnis der Linienintensität zum Untergrund bestimmt. In folgender Tabelle sind einige Nachweisgrenzen für ein Spektrometer mit ebenem Analysatorkristall angegeben.

Tabelle 1. Untere prozentuale Nachweisgrenze, Meßgenauigkeit $\pm 12\%$.

Matrixelement	Nachzuweisendes Element									
	V	Cr	Co	Ni	Nb	No	Te	Ta	W	U
C	0,1	0,02	0,01	0,01	0,008	0,006	0,06	0,05	0,1	0,1
Al	0,2	0,06	0,01	0,006	0,02	0,02	0,06	0,06	0,1	0,1
Ni	0,2	0,06	0,01	—	0,06	0,06	0,6	0,06	0,1	0,2
Zr	0,2	0,06	0,02	0,02	0,06	0,06	0,8	0,2	0,5	0,8
W	0,5	0,2	0,08	0,02	0,2	0,2	0,8	0,8	—	2
Pb	0,5	0,2	0,06	0,02	0,2	0,2	0,8	0,2	0,5	2

Werden an Stelle der ebenen Analysatoren Kristalle mit gekrümmter Oberfläche verwendet, so wird das Verhältnis Linie zu Untergrund

wesentlich günstiger, und die untere Nachweisgrenze verschiebt sich stark. Für den ebenen Analysator ist dieses Verhältnis Linie zu Untergrund 14,2 und für einen zylindrischen 340,0. Die Meßanordnung, mit zylindrischem Analysator ist in Abb. 4 wiedergegeben.

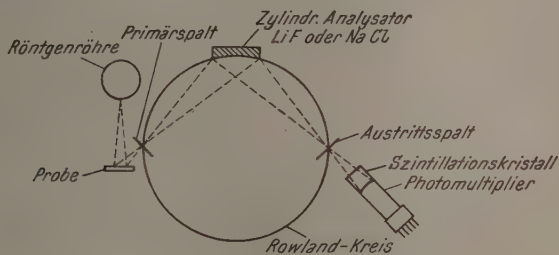


Abb. 4.

Provisorische Messungen ergaben mit dieser Anordnung eine untere Nachweisgrenze von folgender Größenordnung bei Nickel als Matrixelement:

V	0,002%
Co	0,001
Nb	0,002
Mo	0,002
U	0,01

Durch Auswechseln der Meßköpfe können mit dem Quantometer auch nichtdispersive Messungen mit entsprechenden Absorbern¹⁰ durchgeführt werden. In Abb. 5 ist die prinzipielle Anordnung aufgezeichnet.

Die Absorber müssen je nach den zu messenden Linien gewählt werden. Nach dieser Methode wurden quantitative Bestimmungen von Bleitetraäthylester und Äthylendibromid in Benzin durchgeführt. Gemessen wurde mit vier Kanälen, wovon einer als interner Standard, einer zur Blei- und einer zur Brombestimmung diente. Der vierte Kanal diente zur Kontrolle für eventuelle

Korrekturen (C/H-Verhältnis, Spuren von Schwefel). Die Analyse basiert auf den spezifischen Absorptionskurven¹¹ von Brom und Blei (Abb. 6).

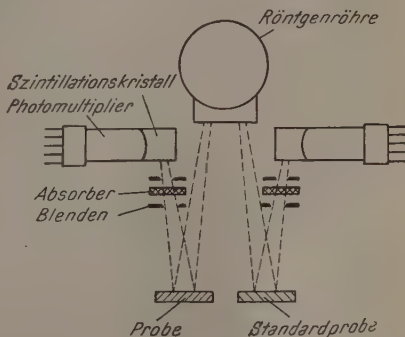


Abb. 5.

Das Volumen der Proben betrug je 60 ml. Als Absorber wurden RbCl, SrCO₃ und NaBr verwendet.

Für die Äthylendibromid-Konzentration C_1 gilt folgende einfache Gleichung:

$$C_1 = k_1 \log \frac{I_{\text{Rb}}}{I_{\text{Sr}}}, \quad (1)$$

wobei I die gemessene Intensität mit dem entsprechenden Absorber, die Indizes Rb, bzw. Sr den RbCl- bzw. SrCO₃-Absorber und k_1 eine Konstante

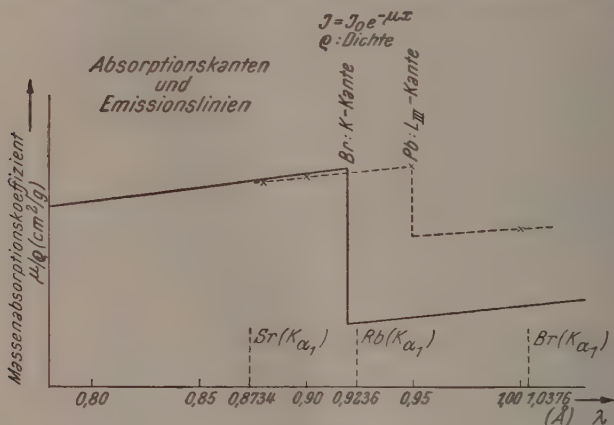


Abb. 6.

bedeuten. Die Bleitetraäthylesterkonzentration C_2 ist durch folgende Gleichung bestimmt.

$$C_2 = k_2 \left(\log \frac{I_{\text{Rb}}}{I_0} + k_3 \cdot C_1 + k_4 \cdot \xi \right). \quad (2)$$

Dabei bedeuten I_0 : gemessene Intensität im Standardkanal, $k_4 \xi$ ein Störungsglied, herrührend von den Atomen C, H und möglichen Verunreinigungen. ξ kann nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$\xi = k_5 \left[k_6 C_2 + k_7 C_1 + \log \frac{I_{\text{Br}}}{I_0} \right]. \quad (3)$$

I_{Br} ist die mit dem NaBr-Absorber gemessene Intensität des Kontrollkanals. Es zeigte sich, daß für die meisten Bestimmungen der Faktor $k_4 \xi$ vernachlässigt werden kann. Bei einem durchschnittlichen Gehalt von 1 ml Bleitetraäthylester und 1 ml Äthylendibromid betrug die Meßgenauigkeit $\pm 0,01$ ml für Bleitetraäthylester und $\pm 0,005$ ml für Äthylendibromid.

Zusammenfassung.

Es wird zunächst ein Überblick über die wichtigsten Arbeiten auf dem Gebiet der Röntgenstrahlenemissionsspektrographie gegeben. Dann wird der prinzipielle Aufbau des Röntgenstrahlen-Quantometers erläutert. Der Spektralbereich für dispersive Messungen geht von 0,6 Å bis 3,1 Å. Als Energiedetektoren werden Geiger-Müller-Zählrohre und Szintillationszähler verwendet. Als Analysatoren werden ebene und zylindrische Einkristalle verwendet. Mit der nichtdispersiven Anordnung wurde eine Bestimmung von Blei und Brom in Benzin durchgeführt.

Summary.

The most important work in the range of X-Ray emission spectrography and the basic construction of the X-Ray Quantometer are described. The spectral range for dispersive measurements goes from 0.6 to 3.1 Å. Geiger-Müller counters and scintillation counters are used as energy-detectors. Plain and cylindric mono-crystals are used as analysators. With the non-dispersive arrangement a determination of lead and bromide in benzine is made.

Résumé.

Un aperçu des travaux importants dans le domaine de la spectrographie d'émission à rayons X est donné. La construction de base du quantomètre est ensuite démontrée. La région spectrale pour les mesures dispersives s'étend de 0,6 à 3,1 Å. On utilise des compteurs Geiger-Müller et des compteurs de scintillation comme détecteurs d'énergie. Comme analysateurs on utilise de mono-cristaux planes ou cylindriques. La détermination du plomb et du bromide dans la benzine est faite grâce à l'utilisation du dispositif non-dispersif.

Diskussion.

Mr. *M. Milbourn* (Birmingham): Is it correct to assume that X-ray fluorescence spectroscopy is now in the same state of advancement as emission spectroscopy was twenty five years ago, and that the former will encounter problems similar to those studied in the latter during the intervening period?

Mr. *Lüscher*: It is not absolutely correct that the X-ray fluorescence spectroscopy is now in the same state as emission spectroscopy was twenty-five years ago. The scientific work is much more advanced and I feel that it is today in the same state as emission spectroscopy. However, its industrial application is only just beginning. There is still much to be done regarding special analytical problems. One reason why X-ray fluorescence spectroscopy is not yet so well known in industry is, that analysis can only be made beginning with element No. 22 and up but with X-ray fluorescence spectroscopy the cross-sections of light elements are very small.

Literatur.

¹ *G. Hevesy*, Chemical Analysis by X-rays and its Applications. New York. 1932.

² *R. M. Brissey*, Analyt. Chemistry 25, 190 (1953).

- ³ *W. J. Campbell und H. F. Carl*, *Analyt. Chemistry* **26**, 800 (1954).
- ⁴ *J. Adler und J. M. Axelrod*, *Analyt. Chemistry* **26**, 931 (1954).
- ⁵ *D. M. Mortimore und P. A. Romans*, *J. Opt. Soc. Amer.* **42**, 673 (1952).
- ⁶ *L. S. Birks und E. J. Brooks*, *Analyt. Chemistry* **23**, 707 (1951).
- ⁷ *M. F. Hasler, J. W. Kemp und J. L. Jones*, *Bul. Pittsburgh Conf. Analyt. Chemistry*, March 1954.
- ⁸ *H. Kallmann*, *Phys. Review* **75**, 623 (1949).
- ⁹ *O. Huber et al.*, *Helv. Phys. Acta* **22**, 418 (1949).
- ¹⁰ *W. Heitler*, *Quantum Theory of Radiation*. 1944.
- ¹¹ *W. Gentner*, *J. Phys.* **6**, 274 (1935).

Diskussionsabend am 30. 8. 1954.

Leitprobenfreie Verfahren.

Referent: N. W. H. Addink, Eindhoven.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 25. Januar 1955.)

Ich möchte hier eine kurze Übersicht über besondere leitprobenfreie Verfahren in der spektrochemischen Analyse geben. Erwähnt seien: das allgemein bekannte Additionsverfahren und die Methoden nach *Seidel*¹, *Gillis* und *Eeckhout*^{2,8}, *Harvey*³, *Addink*⁴, *Strock*⁵, *Jaycox*⁶ und *Beintema*⁷.

Das Additionsverfahren, kürzlich besprochen von *Gillis* und *Eeckhout*⁸, besteht darin, daß man bekannte Mengen des zu analysierenden Elementes der Probe zufügt. Man mißt die Intensitäten (oder die Intensitätsverhältnisse) der Elementlinien der Proben, die die Konzentrationen x , $x + a$, $x + b\%$ usw. enthalten, und stellt eine Kurve auf (Abb. 1). Durch *Extrapolation* findet man die Unbekannte x . Man muß darauf achten, daß die sich aus dem Logarithmus der Intensität

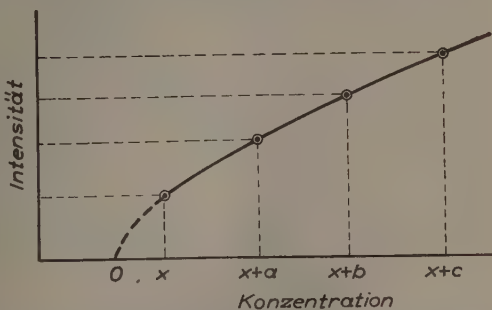


Abb. 1. Intensität und Konzentration werden in linearem Maßstab aufgetragen. Die Strecke 0 bis x ergibt den Wert der unbekannten Konzentration x .

gegen den Logarithmus der Konzentration ergebende Kurve eine Gerade ist (Abb. 2); denn logarithmisch nicht kontrollierte Extrapolation kann falsche Resultate geben. Von großer Wichtigkeit ist es, zu wissen, ob das Element aus der Probe sowie aus der zugefügten Menge *unter gleichen*

Bedingungen verdampft und angeregt wird. Die folgende Tabelle 1 zeigt einige Ergebnisse. Man vergleiche auch die Ergebnisse von *P. Hahn-Weinheimer*¹².

Tabelle 1. Einige Ergebnisse des Additionsverfahrens⁹⁻¹¹.

Probe	gefunden %		Δ rel. %
	spektr.	chem.	
Al ₂ O ₃ (in Pb ₃ O ₄)	0,53	0,49	8
Ta ₂ O ₅ (in Tantalit)	46,9	44,9	5
Ti (in Be)	0,5	0,44	12
Fe, Cu, Al, Ni }	0,001	idem	40
Si, Cr (in W) }	0,005		
Zn (in Blut)	5 p. p. m.	idem	10
MnO (in Thomasphosphat)	3,47	3,30	5
SiO ₂ (in Thomasphosphat)	16,1	16,2	~ 1
SiO ₂ (in Flint Clay)	45,5	42,5	6

Tabelle 2 enthält die Namen aller Autoren und die von ihnen entwickelten Methoden. Diese sind durch konstante Anregungsbedingungen gekennzeichnet.

Seidel, *Harvey* und *Addink* verdünnen mit viel Kohle (siehe unter „Verdünnungsmittel“ in Tabelle 2). Sie arbeiten mit einem Bogen von

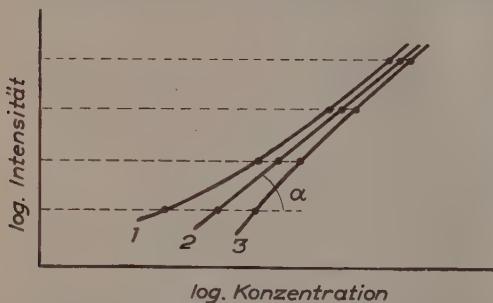


Abb. 2. Um zu kontrollieren, ob die Extrapolation (Abb. 1) richtig war, werden sämtliche Werte in logarithmischem Maßstab aufgetragen. α war zu gering gewählt: 1; α war zu groß gewählt: 3; α war richtig gewählt: 2. (tang α ist ein Maß für die Selbstabsorption.)

hoher Temperatur, etwa 6000° C. *Seidel* verdünnt 1 : 10, *Harvey* 1 : 14 und *Addink* 1 : 40. Bei weiterer Verdünnung ist noch größere Temperaturkonstanz und immer geringere Selbstabsorption zu erwarten. *Gillis* und *Eeckhout* verdünnen entweder mit Kupferoxyd (1 : 10) oder Quarz; *Eeckhout* verdünnt mit Soda und Quarz. Letzterer macht seine Aufnahmen in zwei Stufen

(bei niedriger Temperatur, wobei das Natrium verdampft, und bei höherer, wobei das Silicium verdampft). *Jaycox* verwendet Germaniumoxyd und Kupferoxyd + Kohle (als Puffer). *Strock* verwendet pulverisiertes Germanium und viel Kohle. Man kann sagen, daß die

Tabelle 2.

	<i>Seidel</i> 1955	<i>Beekhout</i> 1945	<i>Gillis</i> 1947	<i>Harvey</i> 1947
Stromart	~	=	=	=
Stromstärke, Amp.	4	4 + 9		10
Elektroden- durchmesser mm	2 — 3			4
Anode	unten/oben	oben		unten
Probemenge in mg		6 — 7		10
Verdünnungsmittel	1 : 10 Kohle	$a + \begin{cases} 9a \text{ SiO}_2 \\ 5a \text{ Na}_2\text{CO}_3 \end{cases}$	1 : 10 CuO	1 : 14 Kohle
Analysierter Teil des Bogens		gesamtes Licht		$\frac{1}{2}$
Art der Verdampfung	bestimmte Zeit	in zwei Stufen	bestimmte Zeit	vollst. Verd.
Innerer Standard	Kohle + 0,01% Ag	Si	Cu	Untergrund
Intensitäts- bestimmung	visuell	visuell		Photometer
	<i>Addink</i> 1951	<i>Strock</i> 1953	<i>Jaycox</i> 1954	<i>Beintema</i> 1954
Stromart	=	=	= ?	=
Stromstärke, Amp.	10	6		
Elektroden- durchmesser mm	10	5		
Anode	unten	unten		unten
Probemenge in mg	5	25		
Verdünnungsmittel	1 : 40 Kohle	$1 + \begin{cases} 10 \text{ Ge} \\ 20 \text{ Kohle} \end{cases}$	Kohle + GeO ₂ + CuO	$1 + \begin{cases} 24 \text{ Li}_2\text{CO}_3 \\ 120 \text{ Kohle} \end{cases}$
Analysierter Teil des Bogens	$\frac{1}{20} - \frac{1}{10}$			
Art der Verdampfung	vollst. Verd.	vollst. Verd.	vollst. Verd.	
Innerer Standard	keiner	Ge		Li
Intensitäts- bestimmung	visuell s. p. d. Skala	Photometer		Photometer

Erklärung: ~ Wechselstrombogen; = Gleichstrombogen; vollst. Verd. = vollständige Verdampfung.

Temperatur des Bogens in den beiden letztgenannten Fällen ziemlich gleich hoch sein dürfte. Vom Bogenlicht wird in der Regel das Licht der Kathode und der Anode ausgeblendet und nur die Bogenmitte zur Analyse verwendet.

Die Verdampfung kann teilweise (*Seidel, Gillis* und *Eeckhout*) oder vollständig erfolgen (*Harvey, Addink, Strock*). Mittels Fahrspektrogrammen soll man die Vollständigkeit der Verdampfung immer kontrollieren. *Gerlachs* Methode des inneren Standards hat bei der Funkenanalyse von Metallen größtenteils befriedigende Resultate ergeben. Man erinnere sich jedoch an der Vortrag Dr. *Masis*¹³ über Al/Cu-Einkristallanalysen und auch an die diesbezügliche Veröffentlichung von *Frederickson*¹⁴. Es ist fraglich, ob die Methode des inneren Standards bei pulverförmigen Substanzen zuverlässig ist, besonders wenn man das Bezugselement entweder pulverförmig oder in Lösung zufügt. Man muß auch hierbei sehr genau mittels Fahrspektrogrammen kontrollieren.

*Harvey*³ bezieht die Konzentration nicht auf die Linienintensität, sondern auf das Intensitätsverhältnis von Linie zu Untergrund (line to background). Meines Erachtens ist seine berechnete Konzentration abhängig vom Untergrund neben einer Linie. Diese Untergrundschwärzung kann z. B. von kontinuierlichem Licht oder von Schatten neben anderen Linien herrühren. Nach *Harvey* ist nämlich

$$\begin{aligned}\text{Konzentration} &= 2 K \cdot \left(\frac{I_{l+u}}{I_u} \right) - 1, \\ &= 2 K \cdot \left(\frac{I_{l+u} - I_u}{I_u} \right), \\ &= 2 K \cdot \frac{I_l}{I_u}.\end{aligned}$$

(K ist nach *Harvey* eine für jedes Element spezifische Konstante, I_{l+u} = Intensität der Linie plus Untergrund, I_u = Intensität des Untergrundes, I_l = Intensität der Linie.)

Die Genauigkeit wird von zwei Faktoren bestimmt:

1. von der Reproduzierbarkeit (Standard-Abweichung; die zweifache Standard-Abweichung entspricht der in der analytischen Chemie gebräuchlichen „Genauigkeit“);
2. von der Abweichung gegenüber einer zuverlässigen chemischen Analyse.

Es ist z. B. möglich, daß die Reproduzierbarkeit der spektrochemischen Analyse sehr gut, aber das Analysenergebnis vollkommen falsch ist.

In einer kurzen Zusammenfassung führt *Jaycox* einen Genauigkeitswert $< 50\%$ an. In seiner experimentellen Arbeit gibt *Strock* Abweichungen von 100% von der chemischen Analyse an. Unsere Methode gibt Abweichungen von durchschnittlich etwa 10% (für Hauptbestandteile weniger als 10% , für Spurenelemente 10 bis 20% oder mehr).

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß der so lange vernachlässigte Gleichstrom-Kohlenbogen wieder an Bedeutung gewinnt. Man vergleiche die Arbeiten von *Ahrens*¹⁵ und das A. S. T. M.-Buch „Methods for Emission Spectrochemical Analysis“, woraus hervorgeht, daß bei zwei Dritteln der dort beschriebenen Methoden der Gleichstrombogen benutzt wird.

Diskussion.

H. Seidel (Leverkusen): Ich will keine ausführliche Darstellung meiner Methode geben, da dies hier zu weit führen würde. Aber in absehbarer Zeit erscheint in einer Veröffentlichung Dr. *Eichhoffs* darüber Genaueres. Die gezeigte Einordnung paßt nicht in allen Fällen genau, aber wenn wir hier einen inneren Standard haben und nur eine bestimmte Zeit brennen, so hat das keinen Nachteil gegenüber der vollständigen Verdampfung, weil das Material im Preßling sehr gleichmäßig verteilt ist. Dadurch wird von Anfang bis zum Ende ein sehr gleichmäßiges Fahrspektrogramm erreicht. Feines Pulvern ist aber hier unbedingt erforderlich, was beim vollständigen Verdampfen nicht so notwendig ist.

H. Golling (Erlangen): Es besteht dann auch noch die Möglichkeit, die Probe aufzuschließen oder zu lösen und in dieser Form in den Preßling einzuführen. Es kann sein, daß dies die Prozedur verlängert, aber es gibt viele Fälle, wo man sich so helfen kann.

H. van Kolmeschate (Delft): Wir sollten international mit bestimmten Mustern arbeiten und es sollten zentrale Mitteilungen erfolgen. So hat es z. B. G. A. M. S. gemacht. Ölasche wurde an verschiedene Mitglieder zur Untersuchung nach eigener Methode verschickt. Da hat man Vergleichsmöglichkeiten und kann feststellen, welche Methoden in bestimmten Fällen brauchbar sind, und die Besprechung von verschiedenen Proben auf gemeinsamer Basis ist möglich.

H. Addink: Was G. A. M. S. gemacht hat, ist sehr interessant; es ist aber nicht die richtige Methode, um zu testen. Nicht jeder kann seine Zeit für die Durchführung unbekannter Analysen verwenden.

H. Kaiser (Dortmund-Aplerbeck): Dieser Vorschlag ist sehr bestechend, aber zur Prüfung einer Methode ungeeignet. Man muß Methode und Eichung trennen. Man kann mit sehr guten Methoden falsche Ergebnisse erhalten, wenn schlecht geeicht wird, z. B. mit schlechten Eichproben und unbrauchbaren Eichverfahren. Nackte Ergebnisse sagen nichts über die Methode. Ein brauchbarer Weg ist aber der: in einem Institut verschiedene Methoden nebeneinander prüfen, denn nur so ist ein Schluß auf relative Brauchbarkeit möglich.

H. Landergren (Stockholm): Wenn es sich um eine Silikatanalyse handelt, dann ist es sicher verfehlt, einen Standardwert dadurch zu erhalten, daß man eine Probe an verschiedene Laboratorien schickt. Das Massachusetts Institute of Technology startete eine große Untersuchung, wobei Granite und Basalte an 30 verschiedene Laboratorien der ganzen Welt gesendet wurden. Die chemische Analyse zeigte, daß es unmöglich war, Standards zu erhalten, denn die Werte schwankten zu sehr. Die Fehler der chemischen Analyse waren so groß, daß es unmöglich war, einen brauchbaren Mittelwert zu erzielen.

H. Kaiser: In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß die klassischen chemischen Methoden genau so einer Eichung bedürfen wie die

spektrochemischen und anderen physikalischen Methoden; dieser Sachverhalt blieb der Analytik zunächst verborgen. Man ist nach den alten Methoden geneigt, dem Niederschlag eine definierte Zusammensetzung zuzuweisen, auf der die Analysen basieren. Inzwischen hat sich aber herausgestellt, daß auch solche Stoffe, bei denen man annahm, daß eine definierte Substanz vorliege, einer Eichung bedürfen. Das wird im allgemeinen nicht mit diesen Worten ausgedrückt. Diese Fragen der Eichung sind von ungeheurer Wichtigkeit und müssen in nächster Zeit eingehend behandelt werden. Vielleicht ist ein vorläufiger Ausweg der, daß man nach irgendeiner Methode sorgfältig analysiert und dann definiert: Die Probe enthält 1% von diesem Element. Diese Probe wird an die Institute verteilt, damit man zunächst irgendwelche Vergleichswerte hat. Das scheint mir im Augenblick der beste Ausweg zu sein, wenn man die Eichungen von einem ins andere Laboratorium übertragen will.

Literatur.

- ¹ W. Seidel, *Spectrochim. Acta*, im Druck.
- ² J. Eeckhout, *Algemeene methode voor de semi-kwantitatieve spectraalanalyse van vaste stoffen*. Antwerpen: 1945.
- ³ C. E. Harvey, *A Method of Semi-Quantitative Spectrographic Analysis*. Glendale: 1947.
- ⁴ N. W. H. Addink, *Spectrochim. Acta*, im Druck.
- ⁵ L. W. Strock, *Appl. Spectroscopy* **7**, 64 (1953).
- ⁶ E. K. Jaycox, *Annual Pittsburgh Conference 1954* (siehe auch *Spectrochim. Acta* **6**, 248 (1954)).
- ⁷ J. Beintema und J. Kroonen, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1955**, 345.
- ⁸ J. Gillis und J. Eeckhout, *Spectrochim. Acta* **5**, 409 (1953); *Appl. Spectroscopy*, **8**, 81 (1954).
- ⁹ N. W. H. Addink, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **70**, 155 (1951).
- ¹⁰ N. W. H. Addink, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, im Druck.
- ¹¹ N. W. H. Addink, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **67**, 690 (1948).
- ¹² P. Hahn-Weinheimer, *Glastechn. Ber.* **27**, 459 (1954).
- ¹³ O. Masi, Vortrag, IV. Internationales Spektrochemisches Kolloquium, Münster, Westf. 1953.
- ¹⁴ L. D. Frederickson und J. R. Churchill, *Analyt. Chemistry* **26**, 795 (1954).
- ¹⁵ L. H. Ahrens, *Spectrochemical Analysis*, Cambridge (Mass.): 1950.

Diskussionsabend am 2. 9. 1954.

I. Vergleich der Leistung von Auge, photographischer Schicht und elektrischen Strahlungsempfängern bei spektralphotometrischen Arbeiten.

Referent: G. Hansen, Oberkochen/Württ.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 8. Oktober 1954.)

Wir müssen uns zunächst darüber verständigen, was unter Leistung bei den verschiedenartigen Strahlungsempfängern verstanden werden soll. Gemeint ist damit die Empfindlichkeit, also der reziproke Wert der in Watt gemessenen Strahlungsleistung, die jeweils zur Ausführung der Messung unter den vorgeschriebenen Bedingungen notwendig ist.

Die Eigenschaften der drei Empfängerarten, die wir vergleichen wollen, sind grundsätzlich verschieden, so daß es zunächst nicht möglich scheint, einen Vergleich durchzuführen. Ich hoffe aber, Ihnen zeigen zu können, daß man diesen Vergleich völlig exakt anstellen kann. Die verschiedenen Empfänger sprechen in verschiedener Weise an, das Auge im wesentlichen auf die Leuchtdichte, also auf den Quotienten aus Lichtstrom und dem Produkt aus einer Fläche und einem Raumwinkel. Die photographische Schicht spricht auf die Belichtung an, also auf das Produkt aus Bestrahlungsstärke (Strahlungsleistung dividiert durch Fläche) und Belichtungszeit. Die elektrischen Empfänger sprechen unmittelbar auf die Strahlungsleistung an.

Damit wir die verschiedenen Empfänger überhaupt miteinander vergleichen können, müssen wir die Vergleichsbedingungen fixieren, und zwar müssen wir zwei Bedingungen stellen, um den Vergleich zu ermöglichen. Wir müssen die gleiche Meßunsicherheit, also die gleiche statistische Streuung beim Meßergebnis verlangen. Es ist also hier nicht etwa der systematische Fehler, sondern ausschließlich die Schwankung der Meßwerte gemeint.

Die Meßdauer muß in den verglichenen Fällen die gleiche sein. Diese Meßdauer ist bei der photographischen Schicht natürlich die Belichtungs-

zeit, bei Messungen mit dem Auge die Gesamtzeit, die für die Ausführung der Messung zur Verfügung steht. Natürlich muß diese Zeit größer sein als die für die Ausführung einer einzelnen Photometereinstellung notwendige. Wenn die Meßdauer ein vielfaches hiervon beträgt, können mehrere Einstellungen gemacht werden. Als Meßergebnis gilt dann der Durchschnittswert aller Einstellungen. Beim elektrischen Empfänger schließlich ist die Einstellzeit des Meßinstrumentes maßgebend. Bei Registrierinstrumenten muß die für kleine Ausschläge ermittelte Einstellzeit zum Vergleich verwendet werden. Der Ausschlag ist klein, wenn die Dämpfung proportional der Geschwindigkeit des Schreibstiftes oder diese selbst wesentlich unter ihrem Höchstwert bleibt, der durch andere Umstände begrenzt sein kann. Die Bedingung ist erfüllt, wenn die Einstellgeschwindigkeit zur angelegten Spannung proportional ist. Bei Instrumenten mit Kompensationseinrichtung ist nicht ohne weiteres klar, was man als Meßzeit bezeichnen soll. Im allgemeinen kann man nicht die Einstelldauer des Nullinstrumentes verwenden. Bei einem Instrument, wie z. B. bei dem Beckman-Spektralphotometer DU, bei dem der Beobachter einen Kompensationswiderstand solange verstellt, bis der Zeiger des Nullinstrumentes auf Null steht, wird im allgemeinen eine statistische Schwankung der Zeigerlage beobachtet. Man kann durch längere Beobachtung der Bewegung des Zeigers die Potentiometereinstellung durch eine subjektive Mittelbildung so wählen, daß nach der Erinnerung des Beobachters der Zeiger im Durchschnitt Schwankungen gleicher Größe beiderseits des Nullstriches ausführt. Es wird also hier subjektiv über einen weit größeren Zeitraum gemittelt als es der Einstelldauer des Nullinstrumentes entspricht. Dieser Zeitraum kann viele Sekunden betragen und muß dann als Einstellzeit betrachtet werden.

Warum ist nun unter diesen Voraussetzungen ein Vergleich der verschiedenen Empfänger möglich?

Beim *Auge* ist zunächst einmal der Lichtstrom, der zur Messung verwendet wird, durch die Größe der Eintrittsöffnung am Auge, also den Pupillendurchmesser, begrenzt. Außerdem aber wirkt auf den Lichtstrom noch der Sehwinkel, unter dem das Photometerfeld dem Beobachter erscheint. Dieser Sehwinkel darf nicht zu klein sein, weil dann die Einstellgenauigkeit sinkt. Es hat aber auch keinen Nutzen, ihn größer als etwa 5° zu machen, weil damit kein Gewinn an Einstellgenauigkeit zu erzielen ist, wohl aber ein Mehraufwand an Lichtstrom notwendig wäre. Es sind damit also Fläche und Raumwinkel beim Auge festgelegt, so daß nur der Lichtstrom zum Vergleich bleibt.

Bei der photographischen Schicht ist die Belichtungszeit unmittelbar vorgeschrieben. Die Wirkung auf die Schicht ist aber noch von der Bestrahlungsstärke abhängig, also davon, auf welche Fläche der verfügbare Lichtstrom auf der Schicht verteilt wird. Nun müssen wir aber, um

den Vergleich durchführen zu können, die Schwankung festlegen. Die Schwankung äußert sich bei der photographischen Messung der Strahlung, wenn die von ihr verursachte Schwärzung gemessen wird. Diese Schwärzung ist diskontinuierlich, ihre Messung desto weniger genau, je kleiner die gemessene Fläche ist. Wir nehmen an, daß wir die Strahlungsleistung auf kreisförmige Flächen verteilen. Es ist bekannt, daß die Streuung der Schwärzungsmessung dem Durchmesser der gemessenen Fläche umgekehrt proportional ist; da also durch Festlegung der Streuung für die betreffende photographische Schicht der Durchmesser der bestrahlten Fläche vorgeschrieben ist, bleibt auch hier zum Vergleich nur die Strahlungsleistung selbst übrig.

Bei den *elektrischen Empfängern* ist die Strahlungsleistung allein für das Ergebnis maßgebend, so daß der Vergleich mit den anderen Empfängern jetzt unmittelbar möglich ist.

Wie ändert sich die Leistung der verschiedenen Empfänger bei einer Änderung der Meßzeit? Wir nehmen an, daß die Streuung in allen Fällen den gleichen Wert haben soll.

Wenn beim *Auge* die Meßzeit so groß ist, daß mehrere Einstellungen vorgenommen werden können, ergibt eine Verzehnfachung der Meßzeit einen Durchschnittswert über die zehnfache Anzahl von Einzelmessungen; das Endergebnis ist um $\sqrt{10}$, also etwa um den Faktor 3, genauer. Die Streuung ist der Quadratwurzel aus der Meßzeit umgekehrt proportional.

Wenn der gleiche Lichtstrom auf verschieden große Flächen der *photographischen Schicht* verteilt wird, muß die Belichtungsdauer der Größe der Fläche umgekehrt proportional sein, wenn die gleiche Schwärzung erzielt werden soll. Da die Streuung bei der Schwärzungsmessung aber dem Durchmesser der geschwärzten Fläche, also der Quadratwurzel aus der bestrahlten Fläche umgekehrt proportional ist, so ist auch hier die Streuung umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Belichtungsdauer.

Bei den *elektrischen Empfängern* ist die Streuung das Verhältnis von Rauschspannung zu Nutzspannung. Dieses Verhältnis ist aber ganz allgemein umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Einstelldauer des Instrumentes.

Die Diagramme, die ich Ihnen zeige, sollen ein Beispiel sein. Sie können bezüglich der zahlenmäßigen Verhältnisse keine endgültige Antwort auf die Frage geben, welcher Empfänger unter bestimmten Verhältnissen der beste ist. Die Zahlen wurden von meinen Mitarbeitern, Herrn Dr. Höfert und Herrn Dr. Plesse, nach den Eigenschaften der heute bekannten Empfänger so gut es ging zusammengestellt. Leider stehen Werte für die photographische Schicht unterhalb 4000 Å nicht zur Verfügung, so daß sich der verglichene Bereich auf die Gegend von 1,1 bis 0,4 μ beschränken mußte. Es sind für die Meßdauer von 10 sec

für verschiedene Werte der Streuung die Empfindlichkeiten der einzelnen Empfänger zusammengestellt. Streuung 0,5 bedeutet, daß überhaupt nur die Existenz von Strahlung nachweisbar ist, 0,1 eine Meßgenauigkeit von 10%, 0,01 = 1%, 0,001 = 1‰. An der Ordinate ist der Logarithmus

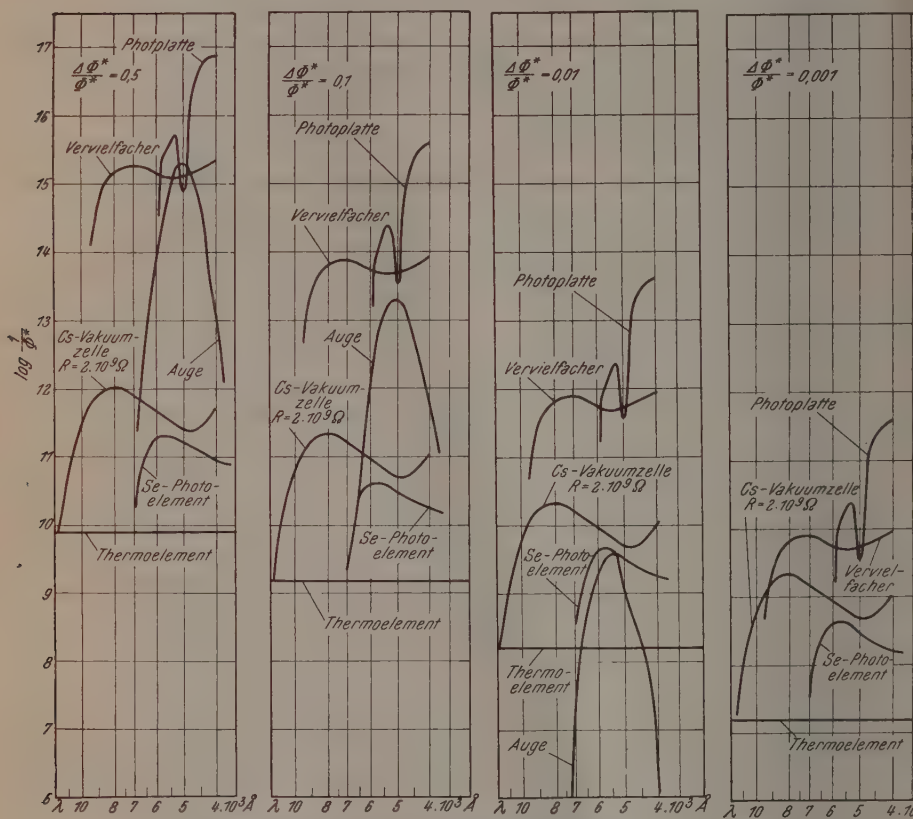


Abb. 1. Vergleich der Empfindlichkeit verschiedener Empfänger bei 10 sec Meßzeit und verschiedener Meßgenauigkeit.

der reziproken Werte der zur Messung nötigen Strahlungsleistung in Watt angegeben. Die Ziffer 10 bedeutet also, daß 10^{-10} W zur Messung notwendig sind.

Für das menschliche *Auge* sind für kleine Meßgenauigkeit, also geringe Leuchtdichten, die Werte für das Dämmerungssehen einzusetzen, für eine Meßgenauigkeit von 1%, also hohe Leuchtdichten, die für das Tagessehen.

Die Kurven für das Auge sind natürlich nur den empirisch ermittelten Eigenschaften zu entnehmen. Für eine Meßgenauigkeit von 1‰ ist der Vergleich mit dem Auge nicht mehr möglich, da innerhalb von 10 sec diese Streuung nicht zu erreichen ist. Das Auge gehört immerhin für 10 sec zu den empfindlichsten Empfängern, wenn man sich nur auf die Feststellung von Strahlung beschränkt. Freilich liegt die hohe Empfindlichkeit des Auges innerhalb eines sehr kleinen spektralen Bereiches. Für eine Meßgenauigkeit von 1% wird das Auge von fast allen anderen Empfängern weit übertroffen.

Aus dem vorher für die Streuung der Schwärzungsmessung Gesagten ergibt sich, daß bei der *photographischen Schicht* zur Erhöhung der Meßgenauigkeit um den Faktor 10 eine Erhöhung der Strahlungsleistung um den Faktor 100 notwendig ist. In den drei letzten Teilen des Diagramms verschiebt sich also die Kurve für die Photoschicht um jeweils zwei Einheiten nach unten. Natürlich ist diese Annahme für die Photoschicht etwas schematisch. Wenn man photographisch eine Streuung von weniger als 1% erreichen will, werden nicht nur die statistischen Schwärzungsschwankungen, sondern andere Unregelmäßigkeiten der Schicht stören, so daß es wohl schwierig sein wird, eine Streuung von 0,001 oder gar noch weniger zu erreichen.

Die verschiedenen Arten der *elektrischen Empfänger* verhalten sich verschieden, je nachdem, ob die Rauschspannung im wesentlichen durch thermisches Widerstandsrauschen oder durch Schroteffekt verursacht ist. Beim Thermoelement und im allgemeinen auch bei der Vakuumphotozelle überwiegt das thermische Widerstandsrauschen. Beim Elektronenvervielfacher ist der Schroteffekt maßgebend für die Abhängigkeit von der Meßzeit. Da der Anteil des Schroteffektes am Gesamtstrom umgekehrt proportional mit der Quadratwurzel aus dem Photostrom abnimmt, ändert sich die Empfindlichkeit des Elektronenvervielfachers in der gleichen Art wie die der Photoschicht, während sich Thermoelemente und Vakuumzellen ebenso wie Selenphotoelemente anders verhalten, denn hier ist das Verhältnis Rauschspannung zu Nutzspannung mit dem Photostrom umgekehrt proportional. Hieraus ergibt sich, daß, während die Vakuumzelle für die Feststellung kleiner Strahlungsleistung mit geringer Genauigkeit dem SEV weit unterlegen ist, diese Unterlegenheit mit zunehmender Anforderung an die Meßgenauigkeit immer geringer wird.

Ich hoffe, damit gezeigt zu haben, daß ein exakter Vergleich zwischen den drei verschiedenen Empfängerarten bezüglich ihrer photometrischen Leistung möglich ist.

Zusammenfassung.

Trotz der verschiedenen Eigenart der Strahlungsempfänger ist ein exakter Vergleich ihrer Leistung möglich, wenn man auf gleiche Meßzeit und gleiche Meßgenauigkeit bezieht.

Summary.

Despite the differing peculiarities of the radiation receivers, an exact comparison of their effectiveness is possible if the eye, the photographic layer, and the electrical radiation receiver are referred to the same measuring interval and the same measuring accuracy.

Résumé.

Malgré la diversité des récepteurs de rayonnement, on peut faire une comparaison précise de leur rendement quand on peut réaliser une égalité du temps de mesure, de la sensibilité de l'œil, de la plaque photographique et du récepteur électrique.

II. Kritische Gegenüberstellung photographischer und photoelektrischer Apparate und Methoden der Absorptionsspektroskopie.

Referent: Giulio Milazzo, Rom.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. November 1954.)

Für absorptionsspektroskopische Messungen kommen in der Regel zwei Ziele in Betracht: Analyse oder allgemeine Strukturuntersuchungen. Die Wahl der hierfür erforderlichen Apparatur und Methode hängt nur davon ab, welches Ziel verfolgt und welche Genauigkeit angestrebt wird. Die heute zur Verfügung stehenden Apparaturen verwenden hauptsächlich zwei verschiedene Rezeptoren: die photographische Platte oder die Photozelle. Zunächst wird von solchen Apparaten abgesehen, bei denen das Auge als Empfänger dient, weil erstens der spektrale Empfindlichkeitsbereich des Auges im Vergleich mit der Breite des verwertbaren Wellenlängengebietes des Spektrums sehr klein ist und weil zweitens die Messung mit dem Auge stets subjektiv, einer objektiven Messung also im allgemeinen unterlegen ist.

Um einerseits photographische, andererseits photoelektrische Apparate und Methoden hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit zur Lösung der verschiedenen Probleme kritisch gegenüberzustellen und zu vergleichen, wird es zweckmäßig sein, zunächst die Fehlerquellen der beiden Apparatetypen und Methoden kurz zu erörtern.

Bei den photographischen Methoden bestimmt man bekanntlich die Lichtintensitäten durch Messung der Schwärzungen der photographischen Schicht und deren Schwärzungskurven. Die diesbezüglichen Grundgesetze werden als bekannt vorausgesetzt. Man kann also setzen

$$\log I = \frac{S}{\gamma},$$

worin I die zu messende Lichtintensität, S die gemessene Schwärzung, γ die Gradation der photographischen Emulsion bedeuten. Die Extinktion E bei einer bestimmten Wellenlänge wird durch die Beziehung

$$E = \log \frac{I_0}{I}$$

wiedergegeben, worin I_0 die auf den absorbierenden Stoff einfallende, I die aus dem absorbierenden Stoff austretende Lichtintensität derselben Wellenlänge darstellt. Daraus folgt:

$$E = \log I_0 - \log I = \frac{S_0}{\gamma} - \frac{S}{\gamma}.$$

Der photographische Fehler ($\pm dS$) ist bei guten Emulsionen heute innerhalb 0,02 und 0,008 anzunehmen, so daß man bei Gradationswerten zwischen 1 und 2 nach den bekannten Beziehungen der Fehlerrechnung¹ schreiben kann:

a) Maximaler Fehler η für $dS = 0,02$ und $\gamma = 1$

$$\eta = \sqrt{\left(\frac{0,02}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{1}\right)^2} \cong \pm 0,03 \text{ Extinktionseinheiten.}$$

b) Minimaler Fehler η für $dS = 0,008$ und $\gamma = 2$

$$\eta = \sqrt{\left(\frac{0,008}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,008}{2}\right)^2} \cong \pm 0,006 \text{ Extinktionseinheiten.}$$

Diese Fehler — auf einen mittleren Extinktionswert 1 bezogen — ergeben einen relativen Fehler zwischen 0,6 und 3%. Derselbe Fehler ist offensichtlich dann zu erwarten, wenn die photographische Platte als ein Nullinstrument verwendet wird, indem die durch den absorbierenden Stoff geschwächte Lichtintensität mit einer auf irgendwelche Weise in genau bekanntem Verhältnis geschwächten Lichtintensität auf Schwärzungsgleichheit verglichen wird. Dieser nur auf Grund der Reproduzierbarkeit der Schwärzungsmessungen und der bekannten Beziehungen der Fehlerrechnung größenordnungsmäßig errechnete Fehler stimmt sehr gut mit dem experimentell ermittelten Fehler der Intensität von photographisch gemessenen Absorptionsspektren überein².

Eine charakteristische Eigenschaft der Photoplatte ist die Fähigkeit, die in einer bestimmten Zeitspanne einfallenden Lichtmengen summieren zu können, so daß sie für die Messung sehr schwacher Lichtintensitäten beinahe das einzige Hilfsmittel darstellt.

Als typisches Beispiel eines photoelektrischen Apparates kann man das bekannte *Beckman-DU*-Spektrophotometer nehmen. Es stützt sich auf das folgende in stark schematisierter und vereinfachter Weise dargestellte Prinzip (Abb. 1). Die Stromstärke der Photozelle wird als direkt proportional dem auf die Photozelle einfallenden Lichtstrom angenommen.

Die in einem mit der Photozelle (1) in Reihe geschalteten Widerstand (2) durch den Photostrom entstandene Spannung wird dem Gitter einer Elektronenröhre (3) zugeführt, deren Anodenstrom daher eine Funktion des Photostromes ist. Aus einem genau geeichten linearen Spannungsteiler (4) wird nun eine Spannung abgegriffen und derselben Röhre bei entgegengesetzter Schaltung zugeführt. Das bei verdunkelter Photozelle auf Null eingestellte Meßinstrument (5) steht jetzt wieder auf Null. Die auf dem Spannungsteiler abgelesene Spannung ist ein Maß für die zu messende Lichtintensität.

Die Messungen von I_0 und I werden gewöhnlich nacheinander durchgeführt, so daß eine sehr gut stabilisierte Lichtquelle unentbehrlich ist. Photoelektrische Apparate können auch als Schreibgeräte weiter entwickelt werden; solche Schreib-

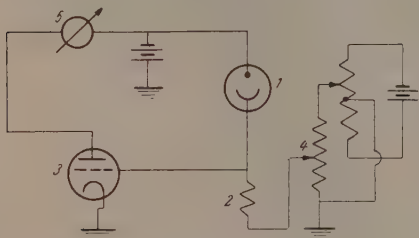


Abb. 1.

geräte sind aber sehr kompliziert, ziemlich empfindlich und schwierig in der Handhabung, manchmal mit für den Chemiker unübersichtlichen Fehlerquellen behaftet und schließlich auch sehr teuer.

Die bei photoelektrischen Apparaten und Methoden möglichen Fehlerquellen sind be-

deutend zahlreicher als die bei photographischen Apparaten. Alle Fehlermöglichkeiten der photoelektrischen Apparate einzeln zu besprechen, würde den Rahmen dieses kurzen Vergleiches ziemlich weit überschreiten, zumal in der Literatur der letzten Jahre einige ausgezeichnete Abhandlungen darüber veröffentlicht wurden³. Aus der Fülle der Fehlermöglichkeiten seien nur einige der wichtigsten aufgezählt, wie Nichtlinearität der Photozellen, fehlerhafte Einstellung der Spaltbreite, Unterschiede in den einzelnen Photozellen der selben Type, Instabilität, Alter und Fokussierung der Lichtquelle, Dunkelstrom, Fehler des Spannungsteilers, Verstärkerfehler, „Scanning“-Geschwindigkeit (für Schreibgeräte) usw. Jede Fehlerquelle trägt zu dem Gesamtfehler bei, offensichtlich sind diese Beiträge aber nicht alle gleich groß. So z. B. ergibt sich für sofort hintereinander unter den gleichen und bestmöglichen Bedingungen wiederholte Messungen eine mittlere Schwankung von 0,1 bis 0,2% im Gebiet von 0,4 bis 0,5 Einheiten der Extinktion. Es wäre aber falsch, diesen Wert als untere Grenze der Apparatefehler bei photoelektrischen Methoden allgemein gelten zu lassen. Dieser Wert entspricht nämlich der Streuung wiederholter Messungen, enthält aber nicht die systematischen Fehler, die z. B. vom Spannungsteiler, von dessen Skala, vom Verstärker usw. herrühren. Für relative Vergleichs-

werte zwischen unbekannten Größen und bekannten Standards kann man unter den besten Bedingungen und für dasselbe Instrument einen Gesamtfehler von etwa 0,5% annehmen. Sollte man aber Werte miteinander vergleichen, die mit verschiedenen Instrumenten oder sogar nur mit verschiedenen Photozellen derselben Type gewonnen wurden, so können die Fehler bis 5% betragen und nach Brode³ und Mitarbeitern sogar bis 10% in den E -Werten! Aus diesen wenigen Zahlen sieht man sofort, daß die photoelektrischen Apparate und Methoden trotz der allgemein verbreiteten Meinung nicht immer genauer als die entsprechenden photographischen sind. Die photoelektrischen Methoden aber weisen im allgemeinen den Vorteil auf, daß sie schneller arbeiten. Ein letzter Unterschied zwischen photographischen und gewöhnlichen photoelektrischen Methoden (mit *nicht* registrierenden Apparaten) besteht darin, daß erstere ein Dokument hinterlassen, das jederzeit wieder nachgeprüft werden kann. Die registrierenden Apparate weisen auch diesen Vorteil auf, sind aber, wie gesagt, sehr kompliziert und stehen, was Reinheit der Spektren, Dispersion und Auflösungsvermögen betrifft, auch den normalen Spektrographen mittlerer Größe, wie z. B. dem Zeiss Q 24 oder dem Hilger Medium, bedeutend nach.

Eine der Fehlerquellen der photoelektrischen Apparate verdient jedoch ganz besonders besprochen zu werden. Es handelt sich um die Nichtlinearität der Photozellen. Man nimmt gewöhnlich an, daß die Photozellen einen Photostrom geben, der dem Lichtstrom direkt proportional ist. Mathematisch ausgedrückt heißt das:

$$A = k I$$

(A = Ablesung am Meßinstrument des photoelektrischen Apparates; I = auf die Photozelle einfallende Lichtintensität), so daß:

$$\log \frac{A_0}{A} = \log \frac{k I_0}{k I} = \log \frac{I_0}{I} = E.$$

Ist aber die Photozelle nicht linear, so kann man in erster Annäherung setzen

$$A = k_1 I^n,$$

daher

$$\log \frac{A_0}{A} = n \log \frac{I_0}{I} = n E.$$

Es ist aber

$$c = \frac{E}{\varepsilon d},$$

so daß sich für eine fehlerhafte Photozelle ergeben würde

$$c = \frac{n E}{\varepsilon d}.$$

Die Funktion $c = f(E)$ bliebe immer noch eine Gerade, aber mit einer falschen Neigung. Auf Grund einer Eichung mit Testlösungen und mit derselben Photozelle könnte man unter Umständen noch richtige Analysenwerte erhalten; wollte man aber mit solchen Photozellen ε -Kurven zeichnen, so erhielte man ganz falsche ε -Werte. Man muß daher beachten, daß eine erhaltene Gerade der Funktion $c = f(E)$ nicht unbedingt auf Linearität der verwendeten Photozelle schließen läßt. Diese muß vielmehr ganz gesondert geprüft werden.

Auf Grund dieser wichtigsten Eigenschaften und Fehlerquellen der zwei Apparate- und Methodenklassen kann man einige Richtlinien für die Wahl des zweckmäßigsten Apparates angeben:

a) *Analyse nur eines absorbierenden Bestandteiles in einem bei der gewählten Wellenlänge durchsichtigen System.* Eine solche Analyse wird gewöhnlich mit Hilfe einer Eichkurve durchgeführt, die auf Grund bekannter Konzentrationen des in Frage kommenden Bestandteiles und mit demselben Apparat aufgestellt wurde. ε kann in diesem Fall sogar unbekannt sein, jedenfalls hat der Fehler der ε -Werte keinen Einfluß und der c -Fehler ist dem $\log \frac{I_0}{I}$ -Fehler proportional. Die photoelektrische Methode ist in diesem Fall der photographischen Methode ziemlich weit überlegen, und zwar wegen ihrer größeren Genauigkeit und wegen der Zeitersparnis.

b) *Analyse einer Mischung mehrerer Bestandteile, deren Absorptionsspektren sich überlagern.* In diesem Fall ist die Kenntnis der einzelnen ε -Werte für jeden Bestandteil bei jeder gewählten Wellenlänge unentbehrlich und der Fehler der ε -Werte geht dann in die Analysenfehler ein. Die Überlegenheit der photoelektrischen Methode ist in diesem Fall kleiner als im vorhergehenden, sie besteht aber immer noch, vor allem zufolge der Zeitersparnis.

Für Strukturuntersuchungen braucht man die Wiedergabe des gesamten Absorptionsspektrums, wobei ε -Fehler der Größenordnung 3 bis 4% oft belanglos sind. Für solche Untersuchungen muß man wiederum zwei Fälle unterscheiden:

c) *Das Spektrum des betreffenden Stoffes besteht aus wenigen breiten Absorptionsgebieten, wie z. B. beim CrO_4^{2-} -Ion.* Abgesehen davon, daß wie gesagt kleine Fehler der ε -Werte nicht wichtig sind, ist die photographische und die photoelektrische Methode in diesem Fall in ihrer Genauigkeit beinahe gleichwertig. Im Zeitaufwand ist vielleicht die photoelektrische Methode immer noch etwas überlegen. Die photographische Methode hat aber den Vorteil des bleibenden Dokuments, was sonst nur mit den komplizierten und teuren Registrierapparaten möglich wäre.

d) *Das Spektrum des betreffenden Stoffes besteht aus zahlreichen scharfen und schmalen Banden*, wie z. B. beim Benzol in Lösung und noch stärker im Dampfzustand. In diesem Fall ist meiner Meinung nach die photographische Methode, mit kontinuierlicher Lichtquelle als Untergrund, der photoelektrischen Methode aus folgenden Gründen überlegen:

1. Genauigkeit der Wellenlängenangabe der Maxima von $0,1 \text{ \AA}$ mit Spektrographen normaler Größe, wie die zwei oben angegebenen, ist ziemlich leicht zu erreichen und hängt nur vom Aussehen des Spektrums

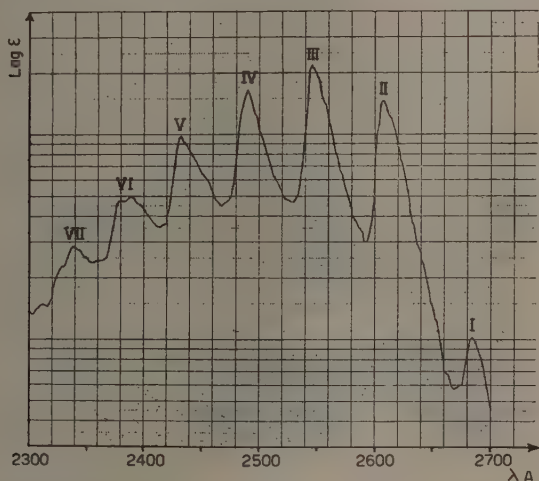


Abb. 2. Absorptionsspektrum einer Benzollösung in Hexan: mit einem Beckman DU-Spektrophotometer gemessen.

ab. Eine solche Genauigkeit mit normalen photoelektrischen Apparaten zu erreichen, ist aber wegen deren kleinerer Dispersion nicht möglich. Nicht einmal die heute üblichen Schreibgeräte können in dieser Hinsicht mit den photographischen Methoden wetten.

2. Die Spaltbreite der photoelektrischen Apparate ist in der Größenordnung zwischen $0,1$ und 2 mm im allgemeinen einer Bandbreite von etwa $5 \text{ \AA}$ entsprechend, so daß eine Trennung von etwa zwischen $0,1$ und $2 \text{ \AA}$ auseinander liegenden Absorptionsbanden, wenn überhaupt möglich, sehr schwierig ist. Diese Trennung ist aber nicht schwierig, wenn sie auf photographische Weise unter Verwendung von Spektrographen normaler Größe vorgenommen wird.

3. Will man die Kontur der einzelnen Banden wiedergeben, um eine oder mehrere eventuelle Schultern zu entdecken, die auf unaufgelöste Banden hinweisen, so ist wieder die photographische Methode mit an-

schließender densitometrischer Registrierung der Photoplatte einer photoelektrischen Messung überlegen. Mit gewöhnlichen photoelektrischen Methoden muß man erstens eine sehr große Anzahl einzelner Messungen durchführen und auswerten, was sehr zeitraubend ist; zweitens sind die Messungen wegen der größeren Spaltbreite der photoelektrischen Apparate ungenauer; drittens kann man nie ganz sicher sein, daß einem Beobachter kleine Feinheiten des Absorptionsspektrums nicht doch entgehen. Auch wenn Schreibgeräte zur Verfügung stehen, bleibt die photographische Methode, vor allem wegen der treueren Wiedergabe der Feinheiten, der photoelektrischen Methode überlegen.

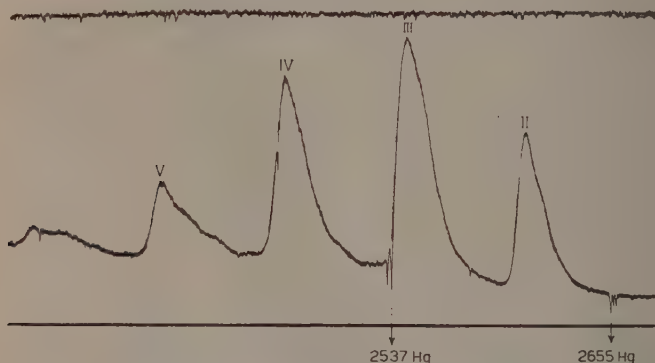


Abb. 3. Absorptionsspektrum einer Benzollösung in Hexan: densitometrische Registrierung des auf einer photographischen Platte aufgenommenen Spektrums.

4. Unterhalb $2250 \text{ \AA}$ verursacht die dauernd größer werdende Dispersion mit Prismenapparaten jeweils den Einfall einer kleineren Energiemenge auf die Photozelle, so daß die Fehler der photoelektrischen Apparate und Methoden immer größer werden. Die photographischen Methoden können hingegen unter Verwendung von sensibilisierten Platten und unter Umständen von längeren Aufnahmezeiten bis $2000 \text{ \AA}$ in Luft ohne weiteres mit gleichbleibendem Fehler benützt werden.

Man könnte behaupten, daß die Anwendung der photographischen Platte mit anschließender densitometrischer Registrierung dasselbe Ergebnis liefern müßte, wie eine mit einem schreibenden Spektrophotometer vorgenommene Registrierung. Dies ist aber nicht der Fall, weil der Spalt des Photometers für die densitometrische Registrierung, der dem Austrittsspalt des schreibenden photoelektrischen Spektrophotometers entspricht, normalerweise so klein gehalten werden kann, wie man will; es genügt, die dazu erforderliche Lampe entsprechend stark zu wählen. Die photographische Aufnahme mit anschließender densitometrischer

Registrierung ist daher mit einer direkten photoelektrischen Registrierung vergleichbar, die mit einem Apparat mit einem viel engeren Austrittsspalt durchgeführt wurde, was eine größere spektrale Reinheit, eine bessere Wiedergabetreue und eine genauere Wellenlängenangabe bedeutet. Um dies zahlenmäßig klar zu machen, kann man sagen, daß die Größenordnung der Spaltbreite des Austrittsspaltes der heute üblichen registrierenden Spektrophotometer, wie schon gesagt, zwischen etwa 0,1 und 2 mm liegt, während der Spalt des Densitometers mit dem das in Abb. 5 wiedergegebene Benzolspektrum registriert wurde, nur 0,02 mm breit war.

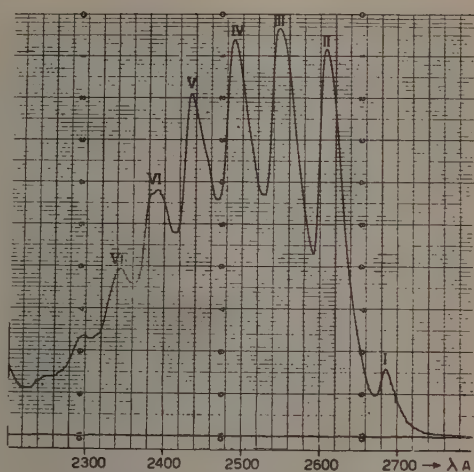


Abb. 4. Absorptionsspektrum einer Benzollösung in Hexan: mit einem registrierenden Cary-Spektrophotometer aufgenommen.

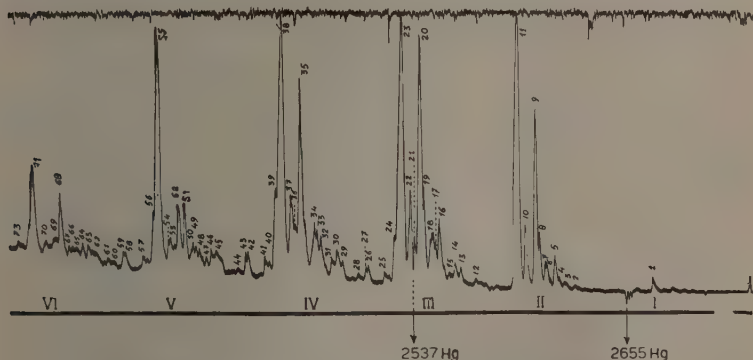


Abb. 5. Absorptionsspektrum von Benzoldampf: densitometrische Registrierung des auf einer photographischen Platte aufgenommenen Spektrums.

Diese Überlegungen werden durch die Wiedergabe des mit verschiedenen Apparaten und Methoden aufgenommenen Benzolspektrums am besten illustriert.

Zu diesen Abbildungen ist folgendes zu bemerken:

1. Ihre Ordinaten sind im allgemeinen nicht direkt miteinander zu vergleichen, weil sie unmittelbar verschiedenen Größen, je nach den verwendeten Apparaten, entsprechen. Der Vergleich ist vielmehr vom qualitativen Standpunkt aus anzustellen, und zwar hinsichtlich der Wiedergabetreue der einzelnen Apparate und Meßverfahren.

2. Das Benzolspektrum ist so bekannt, daß es genügt, die Banden mit dem Hinweis I, II, III usw. zu versehen; übrigens sind zwei dieser Spektren mit einer vollständigen Wellenlängenskala versehen.

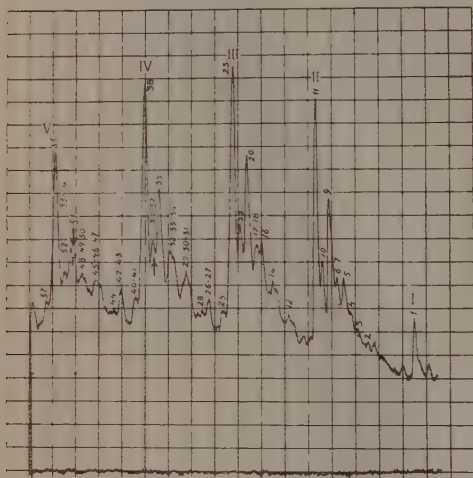


Abb. 6. Absorptionsspektrum von Benzoldampf: unmittelbare photoelektrische Registrierung.

3. Das letzte Spektrum wurde in der Firma Zeiss (Oberkochen) mit einer direkt schreibenden photoelektrischen Apparatur aufgenommen*. Die Größe des Dampfdruckes hierfür ist dem Verfasser nicht bekannt. Dieses Bild scheint aber mit der densitometrischen Registrierung eines Benzolspektrums vergleichbar zu sein, das unter 50 cm Schichtdicke und 2 Torr Dampfdruck vom Verfasser photographisch aufgenommen wurde. In

diesem letzten wurden die einzelnen Banden der Einfachheit des Vergleiches halber nur mit einer Ordnungszahl und nicht mit der vollständigen λ -Angabe versehen und die entsprechenden Banden in dem direkt auf photoelektrischem Wege registrierten Spektrum mit derselben Zahl versehen. Es ist ohne weiteres zu erkennen, wie die Feinheiten des durch die photographische Platte mit anschließender densitometrischer Registrierung aufgenommenen Spektrums besser und treuer wiedergegeben werden, weil in dem direkt photoelektrisch aufgenommenen Spektrum eine Anzahl von engliegenden Banden gar nicht aufgelöst und getrennt erscheinen, wie dies bei der densitometrischen Registrierung der Fall ist.

* Es wurde von Dr. G. Hansen in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, wofür der Verfasser an dieser Stelle nochmals seinen Dank ausspricht.

Zusammenfassung.

Apparate und Methoden, die auf photoelektrischem bzw. auf photographischem Wege arbeiten, werden bezüglich des Endergebnisses der am häufigsten vorkommenden absorptionsspektroskopischen Messungen (Analyse und Strukturuntersuchungen) miteinander verglichen. Nach einem kurzen Hinweis auf die Fehler, die im Endergebnis größenordnungsmäßig zu erwarten sind, werden einige Richtlinien für die Wahl des zweckmäßigsten Apparates diskutiert.

Summary.

A comparison is given of the apparatus and methods, which function photoelectrically or photographically, with respect to the end results of the most common absorption spectroscopic measurements (analysis and studies of structure). After a short reference to the errors, which may be expected in the final result, with respect to their order of magnitude, a discussion is given concerning several suggestions as to the choice of the most suitable apparatus.

Résumé.

On compare appareils et méthodes qui fonctionnent suivant un procédé photoélectrique ou photographique, avec les résultats finaux des mesures d'absorption spectroscopiques les plus habituelles (analyses et études de structure). Après un examen des erreurs que l'on peut attendre dans le résultat final et de leur ordre de grandeur, on discute diverses suggestions concernant le choix de l'appareil le plus convenable.

Diskussion.

H. *Gazzi* (Bologna): Nell'equazione $A = k \cdot I^n$ indicata da Milazzo per il caso di una fotocella per la quale non si ha relazione lineare fra intensità luminosa e corrente, può l'esponente n essere considerato praticamente costante per tutti i valori dell'intensità I e per tutte le lunghezze d'onda?

H. *Milazzo*: Messungen darüber liegen nicht vor und man weiß daher nicht, ob n für ein großes Wellenlängenbereich konstant bleibt. Der Exponent ist für die Mehrzahl der Photozellen nahezu 1, ein sich dadurch einschiebender Fehler ist also nur bei sehr genauen Messungen zu berücksichtigen.

H. *Gazzi*: Provando vari spettrofotometri fotoelettrici, di diverse ditte costruttrici, ho trovato più volte che, per la stessa soluzione e per la stessa lunghezza d'onda, i valori dell'estinzione misurata non risultano proporzionali allo spessore dello strato. Ho trovato cioè valori $\frac{E}{d}$ decrescenti con l'aumentare dello spessore d . Quale può essere il difetto costruttivo che porta a questo errore?

H. *Milazzo*: Die Ursache dafür dürfte eher im Prinzip der Versuchsanordnung als in den verschiedenen Geräten liegen.

H. *Pestemer* (Leverkusen): Ein zusammenfassendes Urteil aus einer langjährigen Praxis ist, daß man hier einen Mann mit langem Bart, nämlich die photographische Methode, mit einem Jüngling, der lichtelektrischen Methode, vergleicht. Schaltet man die wesentlichsten Fehlerquellen, die hier diskutiert wurden, aus — das ist möglich, z. B. Streulicht des Spektrographen, indem

man nicht Einfach-, sondern Doppelmonochromatoren nimmt —, dann hat man doppelte Dispersion und ist einem mittleren Quarzspektrographen ebenbürtig. Die Nichtproportionalität der Photozelle gegenüber dem Lichtstrom kann man durch Arbeit mit möglichst geringen Lichtintensitäten vermindern; ich weise auf die bekannten Arbeiten von *Kortüm* hin. Daraus ergibt sich, daß der Photomultiplier prinzipiell der Photoplatte überlegen sein muß, nicht nur, weil bei ihm nur der Schroteffekt und nicht das Rauschen eine Rolle spielt, sondern weil beim Multiplier mit viel geringeren Lichtintensitäten bei gleichem Endeffekt auf die Primärschicht gegangen werden kann. Daher wird die Primärschicht viel geringer beansprucht und die Proportionalität stimmt. Wir haben mit Dr. *Koch* einen derartigen Apparat entwickelt und sind in der elektrischen Stabilisierung und Anordnung so weit gegangen, daß wir wirklich in der Größenordnung des Schroteffektes sind. Diese Apparatur hat eine Reproduzierbarkeit von 0,5% über das gesamte Spektralgebiet und eine Empfindlichkeit, die genau 1000mal so groß ist wie die der durchschnittlichen lichtelektrischen Instrumente des Handels. Wir sind imstande, im ganzen UV bei kleinen Spalten Fluoreszenz und Remission zu messen, was bei handelsüblichen Apparaturen nicht möglich ist. Hier sieht man, daß die Handelsinstrumente deswegen noch nicht bei dem Grad der Entwicklung angelangt sind, bei dem die alten Spektralapparate seit je stehen, weil bei ihnen Preis und Ausführung eine große Rolle spielen. Man ist bei genügender Sorgfalt im elektrischen System, bei genügend hohem Ableitungswiderstand, bei Verwendung von gut stabilisierten Multipliern und guter Stabilisierung des Speisestromes imstande, alle Einwände, die hier vorgebracht werden, restlos zu widerlegen. Wer wird heute noch fotografieren und dann erst registrieren, denn dazu braucht man auch ein Registrierphotometer, da registriert man lieber gleich hinter dem Monochromator und spart den Umweg über die photographische Platte mit ihren beachtlichen Fehlerquellen. Die Platte hat in der Praxis nur mehr dort Berechtigung, wo man sie zu einer schnellen Übersichtsaufnahme verwenden kann, wo es also auf die Feinstruktur der Spektren ankommt und wo man rasch einen Überblick haben will. Hier ist es nicht einmal notwendig, quantitative Methoden anzuwenden, sondern es genügt die bekannte *Hartley-Bailey*-Methode, wie sie *Merkel* anwendet oder wie sie *Holliday* sehr elegant verifiziert hat, indem er die photographische Platte mit einer logarithmisch zunehmenden Geschwindigkeit vorbeizieht. Mit einer Aufnahme hat er dann ein Spektrum, in dem man die Struktur der Banden sofort sieht und weiß, wo man messen muß. Übersichtsaufnahmen sind sehr schnell und eine wertvolle Hilfe. In allen anderen Fällen ist die lichtelektrische Methode gleichwertig oder überlegen. Bei photographischen Aufnahmen und Registrierung erhält man wohl die Frequenzaufspaltung sehr gut, die Intensitäten aber nur mit viel Mühe auf 10%. Bei lichtelektrischen Methoden erhält man 1% ohne Mühe.

H. *Milazzo*: Sicher sind die photographischen Methoden älter und die lichtelektrischen Methoden erst in der Entwicklung. Der Vergleich bezog sich aber auf den heutigen Zustand. Apparate, die so stabilisiert sind und so gut arbeiten, sind heute noch viel teurer als ein einfacher Spektrograph und ein einfaches Registrierphotometer.

H. *Hansen*: Ich möchte zu der Bemerkung von Herrn Prof. *Pestemer* über die Bedeutung der photographischen Verfahren noch etwas sagen:

Wenn man die photographische Schicht mit elektrischen Empfängern in der Weise vergleicht, wie ich es versucht habe, muß man bedenken, daß

die Belichtungszeit bei der photographischen Aufnahme der Meßdauer des elektrischen Empfängers für die Feststellung eines einzigen Meßwertes entspricht, d. h. also, wenn ich eine Strahlungsleistung feststellen will und dazu etwa eine Fläche von 1 mm^2 bestrahlen muß und eine Belichtungszeit von 10 sec brauche, so würde dem eine Einstellzeit eines elektrischen Meßinstrumentes von 10 sec ebenfalls nur zur Feststellung dieses einen Meßwertes entsprechen. Die photographische Platte ist aber größer als 1 mm^2 . Wenn sie beispielsweise $10 \cdot 10 \text{ cm}$ groß ist, so wäre sie in der Lage, 10^4 derartiger Feststellungen gleichzeitig vorzunehmen. Das muß man bei dem Vergleich, wie er vorher von mir aufgestellt wurde, natürlich bedenken. Es ist durchaus möglich, daß es Fälle gibt, in denen aus diesem Grunde die photographische Schicht dem elektrischen Empfänger bezüglich des Zeitaufwandes überlegen ist. Was den Zeitaufwand bei der nachträglichen Messung der Schwärzung betrifft, so braucht man ihn nicht mit zu berücksichtigen. Hier steht einem ja fremde Energie zur Messung der Schwärzung nach Belieben zur Verfügung und diese Messung kann mit nahezu beliebig großer Geschwindigkeit durchgeführt werden, so daß sie neben der eigentlichen Expositionsdauer, die man zum Festhalten der zu messenden Strahlungsleistung nötig hat, nicht ins Gewicht zu fallen braucht.

Die Anzahl der Meßdaten, die man gewinnen will, ist entscheidend. Will man sehr viele Daten haben, dann wird in zunehmendem Maße das direktanzeigende Instrument unterlegen sein. Man kann nichts Grundsätzliches gegen die lichtelektrischen Instrumente am Beispiel des Benzoldampfes sagen. Das hat nichts mit dem Verfahren zu tun, das ist nur eine Frage des Aufwandes, wenn man höhere Dispersion anwendet. Im übrigen meine ich, daß die gezeigten Kurven tatsächlich unabhängig von der Art der Anordnung und der Ausführung des Instrumentes endgültige Aussagen über die gegenseitige Leistungsfähigkeit geben. Für das Auflösungsvermögen der handelsüblichen Spektrophotometer ist nur die Prismenbasis maßgebend, die ist überall etwa gleich groß, 5 bis 6 cm. Wenn man mit handelsüblichen lichtelektrischen Instrumenten die volle Empfindlichkeit und Auflösung praktisch nicht erreicht, ist es nur eine Frage der Dimensionierung der elektrischen Anzeigeeinrichtung und daß man sich nicht genug Zeit zur Messung nimmt; wenn man langsamer messen würde, würde es sicher gehen. Man kann bei Potentiometerapparaten keine genaue Angabe über die Zeitkonstante machen. Die Einstellzeit des Null-Instrumentes ist es nicht.

H. Milazzo: Bezüglich des Hinweises auf den Vergleich der Geschwindigkeiten, mit denen das Benzolspektrum erhalten wurde, möchte ich sagen, daß doch Vergleichsmöglichkeiten da sind, denn wenn man die Platte im Densitometer viel schneller durchlaufen läßt, bekommt man auch ein viel unklarerer Spektrum, in dem die Feinheiten schon vollständig verschwunden sind. Wir sind schließlich am Endergebnis interessiert und nicht nur am Teilergebnis, wobei der Empfänger gleichbleibt.

H. Hansen: Es ist vollkommen richtig, wenn man die Geräte, die heute zur Verfügung stehen, betrachtet. Ich meinte damit nur, man könnte vielleicht ein Densitometer bauen, das so schnell arbeitet, daß die Auswertungszeiten praktisch nicht in die Meßdauer eingehen.

H. Pestemer: Ich erinnere an die Flashlight-Methode von Noris und Borter. Wenn man durch einen Lichtblitz ein Gas, das sich in einer langen Röhre befindet, anregt und sofort innerhalb weniger hundertstel Sekunden einen zweiten Blitz durchschickt, kann man hierdurch die vom ersten Lichtblitz angeregten Radikale im Spektrum nachweisen. Hier kann man natürlich

nur photographieren und hier kommt die Überlegenheit der photographischen Platte zum Ausdruck. Ich habe seinerzeit in Kiel nach dieser Methode KMnO_4 -Lösungen, die mit Oxalsäure reagieren, aufgenommen und da sieht man, daß an einer ganz bestimmten Stelle eine gewisse Absorption auftritt, die daher kommt, daß sich ein Zwischenstoff bildet, und zwar ein bestimmtes Mangan-Komplexion. Die Lebensdauer ist sehr klein, sie beträgt beim Zusammenmischen der Lösung zirka 0,05 Sekunden. Wenn man nun die Kinetik dieses Vorganges studieren will, dann wird man eine photographische Platte nehmen und die Wellenlänge, bei der man messen muß, festlegen. Man wird einen Monochromator auf diese Wellenlänge einstellen, eine Photozelle anschließen, das Ganze nochmals machen und jetzt die zeitliche Abhängigkeit der Intensität mit der Photozelle messen, denn die Platte ist so ungenau in der Abhängigkeit der Intensität, daß man mit ihr grundsätzlich keine Kinetik betreiben kann. Es ist dies ein Beispiel, das zeigt, daß für die Wiedergabe des gesamten Spektralbereiches natürlich die photographische Platte überlegen ist, daß aber eine kurzzeitige Wiedergabe von Intensitätsänderungen bei einer bestimmten Wellenlänge photographisch nicht bewältigt werden kann, sondern nur mit der lichtelektrischen Methode.

H. Milazzo: Das sind extreme Fälle. Ich habe aber den Vergleich für Analyse und Strukturforschung im allgemeinen gebracht. Wenn spezielle Fälle vorliegen, dann muß man natürlich den am besten geeigneten Apparat für den jeweiligen Spezialfall anwenden.

H. Brandmüller (München): Es ist hier im wesentlichen von Absorptionsspektroskopie die Rede gewesen. Ich habe diesen Vergleich auf dem Gebiet der Ramanspektroskopie durchgeführt. Gerade in der Ramanspektroskopie an Flüssigkeiten ist die photoelektrische Registrierung, sei es bei Intensitäts- oder Gestaltuntersuchungen an Ramanlinien, zweifellos überlegen. Man kann wesentlich mehr herausholen als photographisch. Nur bei Kristallpulveraufnahmen, also bei festen Körpern, wird man wohl bei Belichtungszeiten von etwa 2 Stunden mit einem Multiplier nicht mehr das Auslangen finden, sondern mit der Photoplatte arbeiten und ebenso bei Gasen, wo so wenig streuende Molekel vorhanden sind. Bei Flüssigkeiten aber kann man sagen, daß die photoelektrische Methode besser ist. Und so ist es bei sehr vielen Strukturuntersuchungen. Es zeigt sich immer wieder, daß man die Feinstruktur, die wirklich ganz schwach ausgeprägt ist, nur photographisch erfassen kann. Deswegen muß man in einem einigermaßen gut ausgestatteten Institut beide Methoden haben.

H. Reitz (Linz): Wenn man auf das Ergebnis blickt, und das wird ja in praktischen Fällen immer sein, dann hängt es eben von der jeweiligen Aufgabe ab, welche Methode angewandt werden muß. Stellt man aber einen objektiven Vergleich an, der nicht nach dem Zweck fragt, dann muß man sich auf die Basis zurückziehen, die Herr Hansen eingenommen hat. Ich glaube, daß die Diskussion etwas aneinander vorbeispricht, das eine Mal geht es eben um den Zweck — und dann ist die Frage, die Herr Hansen angeschnitten hat, nicht so interessant, weil man ja eben das Ziel erreichen will, koste es, was es wolle. Wenn man aber die Frage nach der verschiedenen Empfindlichkeit der Empfänger selbst aufwirft, dann wurde mit diesen Ausführungen der Kern der Sache genau getroffen.

H. Merkel (Wuppertal): Ein Röntgenmediziner wird ja auch nicht etwa eine Lungenaufnahme photometrieren, er wird gerade durch die *Bach*-schen Streifen, die die Kontraste erst hervorheben, einen Tumor oder sonst etwas erkennen. Ganz schwache Kontraste werden also bei der photographischen

Methode bei der richtigen Belichtung erst richtig hervorgebracht. Das kann ein Registriergerät nicht machen.

H. *Bergmann* (Dortmund): Ich möchte dem, was Herr *Merkel* in Bezug auf den Kontrast gesagt hat, in einem Gebiet etwas widersprechen. In der Ramanspektroskopie und bei der Analyse technischer Lösungen genügt es heute nicht mehr, den Untergrund dieser Substanzen zu beseitigen. Der Kontrast bei photographischen Untersuchungen ist durch das Verhältnis einer Linienintensität zur Intensität des Untergrundes von vorneherein bei einer bestimmten Gradation der Platte festgelegt. Man kann also auch durch Verlängerung der Belichtungszeit keine Erhöhung des Kontrastes erzielen. Bei der photoelektrischen Methode mit ihrer linearen Skala kann man jedoch durch entsprechende Maßnahmen einen wesentlich günstigeren Kontrast hervorrufen.

Literatur.

¹ Siehe z. B. *A. Drigo* und *G. Alocco*, *Fisica pratica*, 4. Aufl. Padova: Zannoni. 1945. S. 72ff.

² Siehe z. B. *L. E. Jakobs* und *J. R. Platt*, *J. Chem. Physics* **16**, 1137 (1948).

³ *W. O. Caster*, *Analyt. Chemistry* **23**, 1229 (1951). *C. G. Cannon* und *J. S. C. Butterworth*, *Analyt. Chemistry* **25**, 168 (1953). *J. L. Forstner* und *L. B. Rogers*, *Analyt. Chemistry* **25**, 1560 (1953). *W. R. Brode*, *J. H. Gould*, *J. E. Whitney* und *G. M. Wymann*, *J. Opt. Soc. Amer.* **43**, 862 (1953).

Diskussionsabend am 3. 9. 1954.

IR- und Ramanspektroskopie als analytische Hilfsmittel.

Referent: H. Kienitz, Ludwigshafen/Rhein.

(Eingelangt am 12. Januar 1955.)

Es wurde eine Übersicht über spektroskopische Methoden, insbesondere die IR- und Ramanspektroskopie, gegeben, wie sie in einem industriellen Forschungslaboratorium für analytische Untersuchungen Anwendung finden, insbesondere wurde der Einsatz dieser Methoden im Rahmen der Gesamtanalyse herausgestellt*.

Im allgemeinen besteht in analytischen Laboratorien ein Nebeneinander von chemischen und spektroskopischen Analysenmethoden. Der Grund liegt zumeist darin, daß bisher die physikalisch-analytischen Methoden von Spezialisten betreut wurden, die sich die Apparaturen für die Durchführung der Analysen selbst aufbauen mußten. Seitdem registrierende Spektrographen für die IR-Spektroskopie und nun auch für Ramanspektroskopie, außerdem für die UV- und Massenspektroskopie im Handel sind, konnte sich die Arbeit im Laboratorium vom Apparatebau und von rein physikalischen Messungen zur analytischen Methodik verschieben. Die modernen Geräte benötigen eine nur noch geringe Wartung und erlauben in kurzer Zeit die routinemäßige Aufnahme vieler Spektren, die für die Analyse ausgewertet werden können. Damit ist für die spektroskopische Analyse der Zeitpunkt gekommen, zusammen mit den chemischen Analysenmethoden zur Bearbeitung analytischer Probleme herangezogen zu werden. Jede der beiden Methoden übernimmt auf Grund ihrer spezifischen Leistungsfähigkeit die jeweils spezielle Teilaufgabe im Rahmen der Gesamtanalyse.

Gemäß der Begrenzung des Referates soll nur die IR- und Ramanspektroskopie näher behandelt werden, wobei ihre Leistungsfähigkeit mit der UV- und Massenspektroskopie verglichen wird. Die Möglichkeit, auch

* Das behandelte Thema bildete die Grundlage des von J. M. Larnaudie, Paris, H. Kienitz, Ludwigshafen/Rhein, und J. Wagner, Graz, geleiteten Diskussionsabends über IR- und Ramanspektroskopie als analytische Hilfsmittel.

die Mikrowellenabsorption und die magnetische Kernresonanz zu analytischen Aufgaben heranzuziehen, sei nur erwähnt; Vergleiche mit ihnen können jedoch mangels zu geringen experimentellen Materials noch nicht gezogen werden.

Für die *qualitative* Analyse eignet sich die IR- und Ramanspektroskopie grundsätzlich in gleicher Weise. Die Spektren geben mit ihren Banden bzw. Linien Atomkombinationen und Symmetrieverhältnisse von Molekülen wieder. Auf Grund dieser charakteristischen Banden oder Linien kann eine vorliegende Substanz oder ein Substanzgemisch analysiert werden. Praktisch wird man zumeist den Ramaneffekt für die Substanzen, die ein einwandfreies Spektrum geben, der IR-Spektroskopie für die qualitative Analyse vorziehen, da eine diskrete Ramanlinie viel eindeutiger einen bestimmten Molekülzustand wiedergibt als eine mehr oder weniger breite und gegebenenfalls sich überlagernde IR-Absorptionsbande. Das IR-Spektrum gibt, abgesehen von den Auswahlregeln, außer den Normalschwingungen des Moleküls Kombinations- und Oberschwingungen wieder, während das Ramanspektrum von ihnen bis auf wenige Sonderfälle frei ist. Das so viel leichter lesbare, weil linienärmere Ramanspektrum erweist sich auch darin dem IR-Spektrum für qualitative Analysen überlegen.

Für die *quantitative* Analyse wird die Extinktion einer IR-Absorptionsbande bzw. die Intensität einer Ramanlinie herangezogen. Auch hier eignen sich beide Methoden, jedoch gilt für die Extinktion von IR-Banden in den weitaus meisten Fällen das Gesetz der linearen Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration (*Lambert-Beersches Gesetz*), das für die Intensität der Ramanlinien in gleicher Form noch nicht genügend sicher untersucht worden ist. Quantitative Analysen mit Hilfe der IR-Spektroskopie lassen sich demnach in vielen Fällen nach Aufstellung entsprechender Eichkurven, für die die Extinktion einer Bande gegen die Konzentration aufgetragen wurde, durchführen. Für die Gemische ist stets aber die Gültigkeit des *Lambert-Beerschen* Gesetzes zu prüfen, insbesondere bei der Anwesenheit polarer Substanzen. In der Gasanalyse ist die Abhängigkeit der Extinktion vom Partialdruck und Gesamtdruck zu prüfen. Die Analyse fester Substanzen, etwa nach der Kaliumbromid-Preßmethode, läßt sich bei weitem nicht mit der Genauigkeit durchführen, mit der flüssige und gasförmige Proben analysiert werden können.

Die quantitative Erfassungsgrenze liegt bei der IR-Spektroskopie mit etwa 0,5% im Durchschnitt erheblich unter der der Ramanspektroskopie. Dies ist oftmals ein Nachteil für die Ramananalyse, beispielsweise wenn Verunreinigungen in Proben gefunden werden sollen. Die Erfassungsgrenze der Ramananalyse liegt bei etwa 2 bis 3%. Für komplexe Gemische, die qualitativ analysiert werden sollen, erweist es sich jedoch als Vorteil für die Ramananalyse, da dann Komponenten, die in geringen Konzen-

trationen in einem Gemisch vorliegen, nicht mehr erfaßt werden und die Hauptkomponenten klar hervortreten, während in der IR-Spektroskopie auch geringe Konzentrationen noch durch oftmals starke Banden angezeigt werden, die dann schwer von schwachen Banden der Hauptkomponenten unterschieden werden können.

Vergleicht man die Leistungsfähigkeit der IR- und Ramanspektroskopie mit der der UV- und Massenspektroskopie, so läßt sich sagen, daß für qualitativ-analytische Aussagen erstere weit überlegen sind, wenn auch in speziellen Fällen die UV-Spektroskopie sehr spezifisch ist. Auf Grund ihrer sehr großen Extinktionskoeffizienten ist sie besonders zur quantitativen Spurenanalyse berufen, für allgemeine quantitative Analysen, insbesondere aber Mehrkomponentenanalysen, unterlegen. In der Gasanalyse und der Analyse von Flüssigkeiten nicht zu niedrigen Dampfdruckes ist die Massenspektroskopie vorzüglich zur quantitativen Analyse geeignet und kann sich mit der IR-Analyse bestens ergänzen.

Einige Beispiele sollen nun die analytischen Möglichkeiten der IR- und Ramanspektroskopie näher beleuchten. In der *Gasanalyse* kann die IR-Spektroskopie sehr vorteilhaft für die Bestimmung der isomeren Butane und Butylene eingesetzt werden. Ebenso können andere Mehrkomponentengemische, wie etwa von Äthan, Äthylen, Propan und Propylen, analysiert werden. In allen Fällen aber — und das gilt grundsätzlich für physikalisch-analytische Methoden — darf die Zahl der zu analysierenden Komponenten, wenn es sich nicht um betriebsmäßige Routinearbeiten handelt, 6 bis 8 nicht überschreiten. Enthält die Probe mehr als 6 bis 8 Komponenten, dann ist eine Vortrennung etwa durch fraktionierte Destillation notwendig.

Bei einem Kohlenwasserstoffgemisch ist beispielsweise die Trennung ohne weiteres in folgende Fraktionen möglich:

1. Fraktion. Methan, Kohlenmonoxyd, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff.
2. Fraktion. C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffe.
3. Fraktion. C_4 -Kohlenwasserstoffe.
4. Fraktion. C_5 - und höhere Kohlenwasserstoffe.

Die 1. Fraktion wird dann chemisch-analytisch analysiert, die 2. Fraktion IR- oder massenspektroskopisch, die 3. Fraktion IR-spektroskopisch, wobei man zweckmäßigerweise das Butadien UV-spektroskopisch erfaßt, und schließlich die letzte Fraktion IR- oder massenspektroskopisch.

Als Beispiel für die Analyse von *funktionellen Gruppen* soll die der Olefine erwähnt werden. Die Raman- und IR-Spektren der isomeren Olefine zeichnen sich durch weitgehend lagekonstante Banden bzw. Ramanlinien für die verschiedenen Typen aus. Es können so endständig unverzweigte und verzweigte, mittelständig unverzweigte (cis und trans),

mittelständig einfach und doppelt verzweigte Olefine analysiert werden, ohne die einzelnen Homologen und sonst im C-Gerüst verzweigten Körper näher anzusprechen. Lediglich erweist sich für die IR-Spektroskopie der grundsätzliche Nachteil für die doppelt verzweigten mittelständigen Olefine, die infolge ihrer hohen Symmetrie keine charakteristische Bande aufweisen und infolgedessen besser ramanspektroskopisch erfaßt werden. Grundsätzlich gilt auch hier wieder, daß die qualitative und halbquantitative Analyse von Olefingemischen zweckmäßig mit Hilfe der Ramanspektroskopie, die quantitative Analyse mit Hilfe der IR-Spektroskopie (mit Ausnahme der doppelt verzweigten mittelständigen Olefine) ausgeführt werden kann. Ebenso wie bei der Gasanalyse wird es auch bei komplexen Gemischen notwendig sein, eine Vortrennung durch Destillation oder andere physikalische Trennverfahren vorzunehmen.

Die Analyse von Gemischen *isomerer* Komponenten kann ebenfalls mit beiden Methoden sehr günstig durchgeführt werden, wie die vielen bekannten Beispiele, etwa die Analyse der Xylole, der Xylenole oder anderer Isomerer gezeigt haben. Die Beispiele ließen sich noch durch viele spezielle mehren, grundsätzlich kann man mit beiden Methoden qualitativ in einem Gemisch verschiedener Substanzen entweder die einzelnen erfassen oder wenigstens die spezifischen Atomgruppierungen, die in dem Gemisch vorliegen, angeben. Für unbekannte Substanzen ist dies ein wertvolles Mittel zur Aufklärung der *Konstitution*. Die praktisch eindeutigen Infrarotspektren gestatten den oft geforderten Beweis der Identität zweier Substanzen oder der Reinheit einer Substanz. Quantitativ können Gemische einzelner Substanzen analysiert werden oder, wie das Beispiel der Olefine zeigt, können auch bestimmte Atomgruppen, die das Spektrum eindeutig wiedergibt, ohne Kenntnis der einzelnen Komponenten, die diese Atomgruppierungen aufweisen, analysiert werden.

Zum Schluß sollen noch die Folgerungen für die Analytik überhaupt, nach Einbeziehung der spektroskopischen oder allgemein physikalisch-analytischen Methoden, besprochen werden. Wie die Beispiele zeigten, sind die molekülspektroskopischen Methoden zur Analyse gut anwendbar; zu prüfen ist jedoch immer, ob klassisch-chemische Methoden günstiger sind oder ob beide Methoden zusammen besser zum Ziele führen. Mehr als bisher bedingt dies allerdings eine Lenkung der analytischen Arbeit in einem analytischen Laboratorium.

Der physikalisch-analytischen Methodik sind ebenso wie der chemisch-analytischen Methodik Grenzen gesetzt, die von Fall zu Fall näher untersucht werden müssen. Die Selektivität chemischer Methoden ist oftmals größer als die physikalischer Methoden. Das gleichzeitige Bestimmen mehrerer Komponenten nebeneinander ohne besondere Trennung wird in vielen Fällen ein Vorzug der physikalischen Analyse sein. Grund-

sätzlich aber ist die chemisch-quantitative Analyse ein Absolutverfahren, das auf dem Gesetz der multiplen Proportion beruht, während die physikalische Analyse ein Relativverfahren darstellt. Systeme von Mehrkomponenten, für die ein Analysenschema aufgestellt wurde, gelten immer nur exakt für dieses Schema. Da sich dies nicht für jede Probe, die nach diesem Schema bearbeitet werden soll, voraussetzen läßt, ist eine Normierung der Proben, etwa durch geeignete Trennverfahren, notwendig.

Die Hauptarbeit bei physikalisch-analytischen Methoden liegt deswegen in der Vorbereitung der Proben, ihrer normierenden Vorbehandlung durch geeignete physikalische und chemische Trennverfahren und in der anschließenden Auswertung der Spektren. Die Aufnahme des Spektrums selbst ist in vielen Fällen zu einem nicht wesentlichen Teil der analytischen Arbeit herabgesunken. Für die quantitative Auswertung der Analysen stehen heute geeignete Rechenmaschinen zur Verfügung, so insbesondere für die Auswertung der bei den Analysen immer wieder auftretenden linearen Gleichungssysteme (Analog-Computers). Für die qualitative Analyse sowohl bei Raman- als auch IR-Analysen können zur Vereinfachung der Arbeit Sortiermaschinen mit Hollerith- bzw. IBM-Karten oder die Lochkarten mit Handsortierung eingesetzt werden.

Die an die einleitenden Vorträge von *J. Wagner*, Graz und *H. Kienitz*, Ludwigshafen/Rhein anschließende Diskussion erstreckte sich zunächst auf die grundsätzliche Eignung der IR- bzw. Ramanspektroskopie für analytische Zwecke. Die von verschiedener Seite vorgebrachten Meinungen ließen erkennen, daß die IR-Methode für die quantitative Analyse ein Übergewicht besitzt und, soweit sich dies wertmäßig in Ziffern überhaupt ausdrücken läßt, zur Ramanspektroskopie etwa im Verhältnis 18 : 15 steht.

Besonders eingehend wurde der Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Intensität von Ramanlinien diskutiert, ohne daß ein abschließendes Urteil zustande gekommen wäre. Man vergleiche hierzu etwa die in diesem Heft von *P. Schorygin* und Mitarbeitern veröffentlichten Untersuchungen.

Diskussion.

H. Reitz (Linz/Donau): In der IR- und in der Ramanspektroskopie äußern sich dieselben Moleküleigenschaften, wobei die Unterscheidung in bekannter Weise durch den elektrisch-optischen Mechanismus und den Spektralbereich bedingt ist. Vom Standpunkt der theoretischen Grundlagen wie dem der analytischen bzw. strukturtheoretischen Verwertung der Ergebnisse hat man es mit einem einheitlichen Arbeitsgebiet zu tun. Man sollte daher bei theoretischen Erörterungen auch den dafür vorgesehenen Begriff verwenden, der nicht so sehr ein Sammelname ist, als vielmehr das nach

Grundlagen, Zielsetzung und Methoden klar umrissene Arbeitsgebiet kennzeichnet: Die (Molekül-)Schwingungsspektroskopie. Die Unterscheidung in IR und Raman hat heute fast nur mehr technische Bedeutung. Insbesondere die Strukturanalyse muß sich auf die Ergebnisse beider Techniken in gleicher Weise stützen. Sinngemäß muß auch jede Monographie über die Raman- wie über die IR-Spektroskopie mit einem schwingungsspektroskopischen Teil beginnen. Das letzte Werk, das uns *K. W. F. Kohlrausch* auf diesem Gebiet hinterlassen hat, ist zwar mit „Ramanspektren“ betitelt, wie es historisch — und durch den experimentellen Teil — wohl begründet ist. Bei der Behandlung der Ergebnisse, die den weitaus größten Teil des Buches beansprucht, hat die IR-Spektroskopie aber naturgemäß ihre volle Berücksichtigung gefunden. Das Werk kann mit gutem Recht als das Lehrbuch der Schwingungsspektroskopie bezeichnet werden.

Neuere spektroskopische Geräte.

Bericht über die Ausstellung im Rahmen des V. Internationalen Kolloquiums für Spektroskopie.

Von

K. H. Spitzzy, Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 9. Februar 1955.)

Die gelegentlich des V. Internationalen Kolloquiums für Spektroskopie gezeigte Ausstellung spektroskopischer Geräte war eine Leistungsschau fast sämtlicher bedeutender Weltfirmen auf diesem Gebiete und zeigte den gewaltigen Fortschritt der letzten Jahre in apparativer Hinsicht. Vom kleinen handlichen Kolorimeter über den Universalspektrographen und vollautomatischen Infrarotschreiber bis zum Industriequantometer und dem Massenspektrographen war alles vertreten, was Industrie und Wissenschaft zu spektroskopischen Untersuchungen benötigt. Die großen Anstrengungen der Firmen, diese bisher einmalige Zusammenstellung modernster Apparate zu ermöglichen, verdienen besondere Anerkennung.

Von den Spektralphotometern, die auch von Laienhand bedient werden können und sich besonders für die Routineuntersuchung eignen, wurde in den letzten Jahren eine größere Anzahl entwickelt und verbessert. Ein kleines lichtelektrisches Gitterspektrophotometer von Bausch & Lomb für das sichtbare Gebiet (375 bis 650 $m\mu$ mit Erweiterungsmöglichkeit bis 950 $m\mu$) zeigt die einfache Handhabung und Brauchbarkeit von Spektrophotometern als Kolorimeter (Spectronic 20 Kolorimeter). Für höhere Anforderungen bei dennoch einfacher Bedienung stehen Spektralphotometer sowohl für den sichtbaren und nahen UV-Bereich (Beckman Modell B, Unicam ST 600), wie auch einschließlich des Kurzwellen-UV-Bereiches (Beckman DU, Zeiss M 4 Q, Hilger, Unicam ST 500) zur Verfügung. Hierbei fällt neben der gefälligen und gediegenen Ausführung die Entwicklung der Geräte mit möglichst übersichtlicher Anordnung der Einstellknöpfe auf, die eine Handhabung auch von Nichtfachleuten ohne Störung des Betriebes gewährleistet. Die Ablesung auf

Null-Instrument (Beckman, Unicam) oder auf Ausschlaginstrument (Zeiss, Bausch & Lomb) sowie Batterie- (Beckman) oder Vollnetzanschluß (Übrige) sind Geschmacksache und haben ihre bekannten Vor- und Nachteile. Jedenfalls ist auf möglichst störungsfreien Betrieb Bedacht genommen, ohne daß hierbei die hohen Ansprüche, die heute an Auflösungsvermögen und Empfindlichkeit gestellt werden, vernachlässigt wären.

Die Flammenphotometer (Beckman, Zeiss, Lange) zeigen ebenfalls eine vorteilhafte Entwicklung zum routinemäßig gut brauchbaren In-

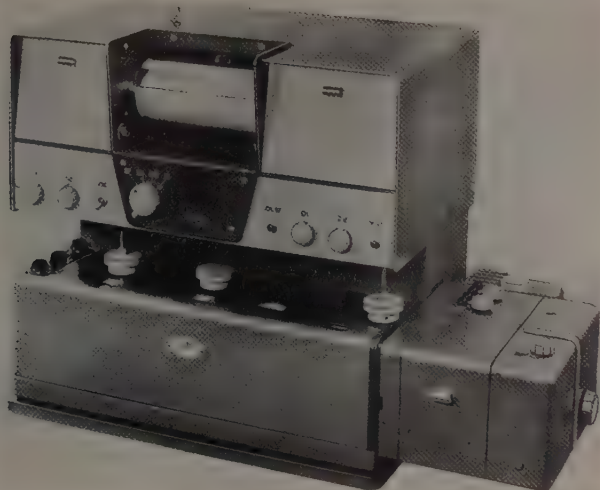


Abb. 1. Selbstregistrierendes Spektrophotometer, Modell DR von Beckman.

strument. Hierbei ist die beträchtliche Empfindlichkeitserhöhung durch Multiplierzusatz (Beckman) in diesem Zusammenhang zu begrüßen. Mißerfolge, wie sie insbesondere bei der Calciumbestimmung in kleinen Mengen in letzter Zeit mitgeteilt werden, sind geeignet, die Flammenphotometrie, noch bevor sie Allgemeingut der analytischen Mikrochemie geworden ist, von dem Platz zu verdrängen, der ihr insbesondere bei der Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalle in kleinsten Mengen zukommt. Bemühungen um höhere und höchste Empfindlichkeit sind daher für diese in vielen Wissenschaftszweigen und industriellen Gebieten so wichtige Bestimmung von wesentlicher Bedeutung.

Als besonders vorteilhaft und viel Zeit und Mühe sparend erweist sich das neue Modell DR von Beckman, ein selbstregistrierendes Spektrophotometer mit vollautomatischer Aufzeichnung der vollständigen

Absorptionskurve von 220 bis 1000 m μ , das gleichzeitig für drei Proben anwendbar ist. Bei relativ einfacher Einstellung werden ohne weitere Beaufsichtigung Kurven gleicher oder meist besserer Genauigkeit hergestellt, als sie bei Handbedienung erzielt werden (Abb. 1).

Für die Routineuntersuchung in der Emissions-Spektroskopie stehen optisch besonders sorgfältig ausgeführte Industriespektroskope zur Verfügung (Fuess, Steinheil). Das Metallspektroskop für spektrochemische Schnellanalysen von Fuess läßt qualitative und quantitative Analysen nach dem Verfahren der homologen Linienpaare zu. Ein Photometerzusatz „Spektrolux“ verbessert das Verfahren. Ein Vergleich

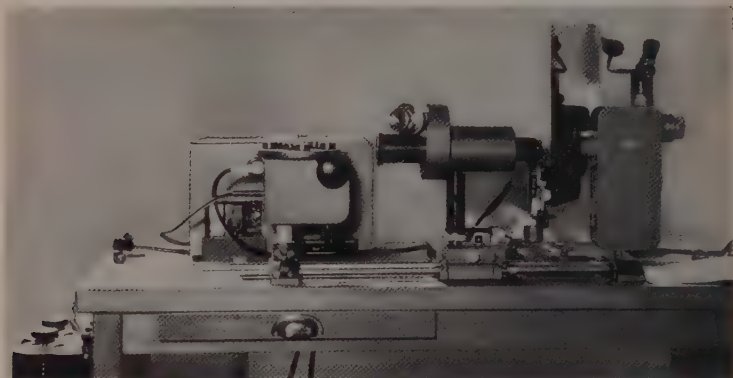


Abb. 2. Metallspektroskop mit Photometerzusatz „Spektrolux“ für Emissionsanalysen von Fuess.

zweier Proben wird durch zwei Probentische ermöglicht (Abb. 2). Der Industriespektrograph GJ von Steinheil fällt durch seine platzsparende und praktische Konstruktion auf. Er erlaubt visuelle und photographische Untersuchungen mit Testspektrenvergleich vorerst für das sichtbare Gebiet.

Höheren Ansprüchen an Auflösungsvermögen und Verwendbarkeit in Absorptions- und Emissionsspektroskopie genügen die bekannten Konstruktionen von Hilger, Fuess und Steinheil. Der bekannte mittlere Quarzspektrograph von Hilger wurde mit einem „direct reading attachment“ ausgestattet und läßt als kleines Quantometer eine Direktablesung der Helligkeit von zehn Linien gleichzeitig zu.

Das seit Jahrzehnten bewährte Modell Fuess 110 c wurde zum Modell 110 M, einem Quarzspektrographen mittlerer Dispersion, weiter entwickelt und zeigt bei erhöhter optischer Leistung einen besonders praktischen Aufbau, der auch dieses Präzisionsgerät für Routinearbeit geeignet macht. Für höchste Ansprüche stehen weitere Geräte, wie

der Universalspektrograph GH von Steinheil, für alle anfallenden Aufgaben mit austauschbarer Glas- und Quarzoptik verschiedener Brennweite zur Verfügung. Eine Gitteroptik wird angekündigt. Es ist erfreulich, wie sich auch bei diesen höchstentwickelten Geräten ein Zug zur ständigen Vereinfachung der Handhabung beobachten läßt. Die steigende Anwendung der Spektroskopie in Industrie und Wissenschaft und der Mangel an Fachpersonal macht diese Entwicklung dringend notwendig.

Das Glanzstück der Ausstellung stellte ein Quantometer und ein Auswertegerät von Optica dar. Dieser Industriespektrograph größten Ausmaßes ist in der Lage, bis zu 24 Elemente gleichzeitig photometrisch



Abb. 3. Industriequantometer von Optica.

zu erfassen und verfügt über ein vielfältig verwendbares Anregungsgerät (Universalgenerator, Abb. 3). Die vollautomatische Ausbildung des Auswertegerätes macht das Ausmessen von Platten zu einer wenig zeitraubenden Beschäftigung und ist insbesondere für laufende Untersuchungen in der Industrie entwickelt.

Speziell für industrielle Verwendung entwickelte MAC Q ein „ensemble de mesure“, ein selbstregistrierendes Quantometer für 30 Elemente mit einem vielfältig verwendbaren, elektronisch gesteuerten Anregungsgerät. Eine weitere Konstruktion eines Quantometers mit Selbstregistrierung zahlreicher Elemente der ARL wurde auf Reproduktionen gezeigt.

Das selbstregistrierende IR-Spektrophotometer von Leitz besticht in seinem gediegenen und eleganten Aufbau und in der relativ einfachen Handhabung, die es für industrielle und wissenschaftliche Untersuchungen gleich geeignet erscheinen läßt. Ein Vorteil des bekannten Infrarot-Spektrophotometers von Unicam liegt in der leichteren Ortsveränderlichkeit des mit Rädern versehenen Aufbaues. Das Ein- und Doppelstrahl-IR-Spektrophotometer von Perkin-Elmer wurde in eindrucksvollen

Reproduktionen vorgeführt. Es ist in Verbindung mit einem IR-Mikroskop zur Untersuchung kleinster Proben geeignet.

In den Atlaswerken wurde ein Massenspektrograph entwickelt, der für Routineuntersuchungen in Industrie und Wissenschaft geeignet ist und besondere Bedeutung für laufende Gasanalysen hat.

Unter den Auswertegeräten wurden Neuentwicklungen verschiedenster Art gebracht. Das große Lichtpult und die große Projektionsfläche in der Vereinigung von Projektion und Photometrierung in einem Gerät mit einem Adapter für Multiplier macht den Steinheil-Spektrenauswerter

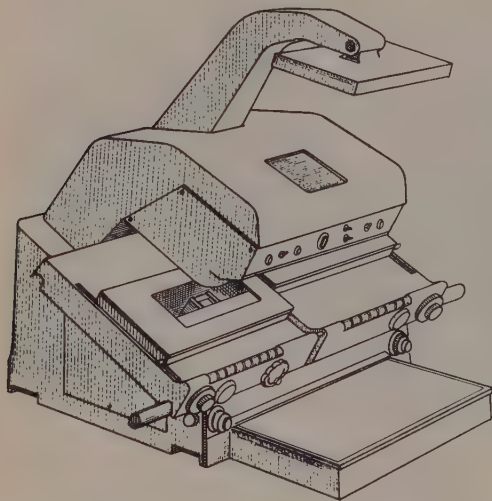


Abb. 4. Spektrendoppelprojektor von Steinheil.

zu einem besonders wertvollen Gerät. Ein Doppelprojektor mit Vergrößerung für beide Bilder und bequemen Dispersionsausgleich ist angekündigt (Abb. 4). Das Spektren-Auswertegerät von Fuess 118 S ist ein Spektrallinien-Schnellphotometer mit ausgezeichneten meßtechnischen Eigenschaften durch eine Multiplierphotozelle und hat hohe Nullpunkt Konstanz des Galvanometers. Auch hier ist Photometer und Projektor in einem Gerät vereinigt.

An weiteren spektroskopischen Zusatzgeräten zeigte die Gerätebauanstalt Balzers ihre bewährten Interferenzfilter mit einem sehr schmalen Filterbereich bei großer Lichtstärke. Es wäre wünschenswert, wenn alle Kolorimeter, die auf schmalen Filterbereich Anspruch erheben, mit Interferenzfiltern ausgestattet wären.

Ringsdorff hat eine große Zahl von Kohlen verschiedener Reinheit und Form herausgebracht, die für die vielfältigsten Zwecke geeignet sind. Besonders erwähnenswert ist das Kohlestopfgerät, dessen Handhabung gesondert vorgeführt wurde.

Mit einer geschlossenen Schau von Haack wurde auf die engen Beziehungen der Mikrochemie zu den spektroskopischen Methoden hingewiesen. Verschiedene mikrochemische Hilfsgeräte, die in ihrer Funktion in einem Film von Gorbach vorgeführt wurden, gaben einen nachhaltigen Eindruck ihrer vielseitigen Verwendbarkeit.

Auf die Entwicklung verschiedenen photographischen Platten- und Filmmaterials, besonders für spektroskopische Zwecke, wies eine Zusammenstellung von Gevaert hin.

Im ganzen gesehen, brachte die Ausstellung einen interessanten Überblick über die neueste Entwicklung auf dem Gebiete der Spektroskopie. Der Zug zur Vereinfachung und gleichzeitigen Verfeinerung der Methoden war durchwegs bemerkbar. Es ist dies ein Zeichen dafür, wie sehr die Spektroskopie in den täglichen Gang industrieller und wissenschaftlicher Untersuchungen Eingang gefunden hat. Die immer mehr steigenden Ansprüche einerseits an Genauigkeit und anderseits an Ersparung von Personal, Zeit und Material machen in zunehmendem Maße die Spektroskopie zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel. Je praktischer und einfacher die Handhabung der Geräte ist, desto rascher werden sie in den Laboratorien der Welt Eingang finden und die dort Arbeitenden von ihrer Überlegenheit gegenüber älteren Methoden überzeugen. Wenn die Spezialisten, die Spektroskope erzeugen, daran denken, daß die meisten, die dann an den Geräten arbeiten müssen, keine Spezialisten sind, helfen sie mit, der Spektroskopie die Verbreitung zu sichern, die dieser hervorragenden Methode zukommt.

Aus J. M. Eders wissenschaftlichem Vermächtnis.

Von

H. Svejda, Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 23. Februar 1955.)

Österreich ist in der glücklichen Lage, auch auf dem Gebiete der Spektralanalyse auf Leistungen von bleibendem Wert hinweisen zu können. Unter den Vielen, die hier zur Entwicklung der Spektralanalyse beigetragen haben, wie *W. Exner*, *E. Haschek*, *E. Valenta*, *K. Auer v. Welsbach* u. v. a., soll *J. M. Eder* aus dem Grunde hervorgehoben werden, weil dieser Photochemiker und Gründer der „Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt“ in Wien sich einen großen Teil seines Lebens und Wirkens mit der Spektroskopie und ihren mannigfaltigen Anwendungen beschäftigt hat (s. Abb. 1 u. 2). Außerdem konnte ein großer Teil der von *Eder* entwickelten und verwendeten Geräte in einer Ausstellung im Rahmen des V. Internationalen Kolloquiums für Spektroskopie in Gmunden gezeigt werden. Während der Drucklegung dieser Zeilen fand an der Stelle seines Wirkens am 16. März 1955 die Feier seines 100jährigen Geburtstages in würdiger Form und Weise statt.

Die richtige Ehrfurcht vor dem Wirken dieser Männer und vor ihrer Leistung bekommt man, wenn man die Geräte in ihrer heutigen Entwicklung betrachtet. Dieser Fortschritt konnte nur durch die Arbeiten dieser Forscher so stürmisch vor sich gehen und den heutigen Stand erreichen. Wenn man bedenkt, daß heute Apparate wie das Quantometer die Möglichkeit bieten, kompliziert zusammengesetzte Substanzen genau und rasch zu analysieren, wobei die Bedienung mit wenigen Handgriffen nahezu von jeder ungeschulten Person vorgenommen werden kann, so kann man ermessen, mit welchem Maß an geistiger Arbeit die Geräte von ihrem Anfang an entwickelt wurden.

Den in der Ausstellung gezeigten Apparaten von *J. M. Eder* sieht man an, daß an ihnen Stück für Stück nach eigenen Ideen entworfen und mit einfachen Mitteln verfertigt wurde. Sie sind zum Teil grob,

klobig, nach unseren Begriffen nicht formschön, aber sie lassen erkennen, daß ihre Konstruktion prinzipiell gelöst war. Trotz ihrer Unförmigkeit zeigen die von *Eder* entwickelten Geräte, mit welcher Präzision schon damals trotz der nach unseren Begriffen bescheidenen Möglichkeiten gearbeitet wurde. Eine Bestätigung dafür sind die mit diesen Geräten erzielten Spektrogramme.

Daß viele der von *J. M. Eder* und seinen Zeitgenossen in einfacher Weise entwickelten spektrographischen Apparaturen und deren Hilfsgeräte auch heute noch zu den aktuellsten Instrumenten der Spektralanalyse gehören, wurde uns im Rahmen der Ausstellung auf Schritt und Tritt vorgeführt. So werden einige der gezeigten Geräte noch heute zur Lösung sensitometrischer Probleme und zur Prüfung der Farbempfindlichkeit lichtempfindlicher Schichten verwendet.

Die Spektren aus den beiden, für den Spektroskopiker auch heute noch wichtigen Werken, nämlich den „Beiträgen zur Photochemie und Spektralanalyse“ (erschieden



(mittlerer Gitterspektrograph)

(mittlerer Glasspektrograph)

(Meßkomparator)

Abb. 1. Teilansicht von der Ausstellung *Ederscher* Geräte.

1904) und dem „Atlas typischer Spektren“ (erschieden 1911) geben ein anschauliches Bild nicht nur von der Güte der spektroskopischen Arbeit, sondern auch von der hohen Qualität der Klischeeherstellung. Die gezeigten Werke sind nach dem Edeldruckverfahren der Helio-gravüre hergestellt; diese Prachtbände sind nur mehr in wenigen Exemplaren vorhanden*.

Es wäre aber verfehlt, als einzigen Grund für eine solche Ausstellung nur die Pietät anzusehen. Es ist sehr wichtig, Tradition zu pflegen,

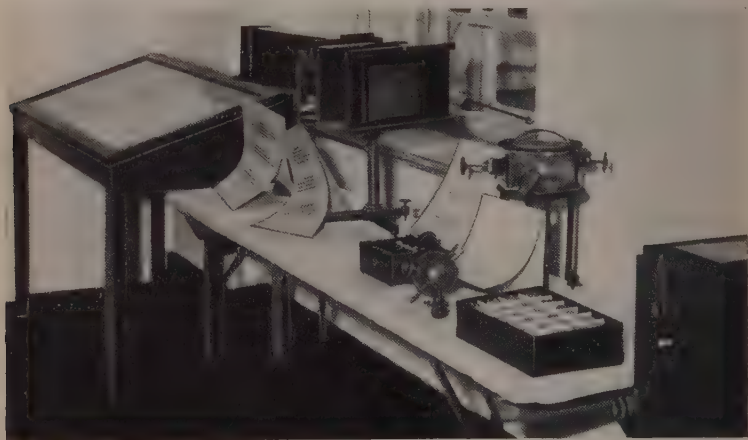


Abb. 2. Teilansicht von der Ausstellung *Ederscher* Geräte.
Zwei Funkenstreckenarrangements zur Arbeit in kontrollierter Atmosphäre.

aber man darf es nicht dabei bewenden lassen und zwischen damals und heute eine Cäsar legen; wir müssen im Gegenteil das lebendige Verbundensein mit diesen Ergebnissen finden. Dann begegnet man auf Schritt und Tritt aktuellen Dingen. Aus solcher Geisteshaltung entspringende Betrachtung gibt neue Anregungen; es lohnt sich also auch, Rückblicke zu machen; denn wir haben nunmehr die Möglichkeit, uns an Probleme heranzuwagen, zu deren Lösung früher die Mittel nicht ausreichten. Echte Probleme bleiben immer bestehen, wenn auch viele der Gedanken zu ihrer Lösung verlorengehen. Sie werden dann unbewußt wieder neu entdeckt, nur weil das Bedürfnis danach besteht. So werden z. B. *L. Barbanti-Silva* und *M. Pierruci* [Nuovo cimento **17**, 275 (1940); durch

* An dieser Stelle darf der Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt für die lebenswürdige Bereitstellung der Apparaturen und Prachtbände, die in Gmunden anlässlich des V. Internationalen Kolloquiums für Spektroskopie ausgestellt wurden, gedankt werden.

Analyt. Chemistry 26, 347 (1954)] in der neuen Literatur — soweit ersichtlich — als die ersten zitiert, die die „rotating-disc-method“ einführten. Wenig bekannt dürfte es sein, daß *J. M. Eder* sowie *K. Auer v. Welsbach* [Mh. 43, 387 (1922), Tafel I u. II] prinzipiell ähnlich funktionierende Geräte zur Lösungsanalyse entwickelten und verwendeten. Der einzig wesentliche Unterschied des gezeigten *Eder*'schen Apparates war neben der Antriebsart (Gewichte)* nur der, daß die Probelösung von einem Asbestfaden, der auf ein Rad gespannt war, abgefunkt oder beim *Auer v. Welsbach*'schen Gerät mit einem Wattebausch auf die rotierende Platinscheibe aufgebracht wurde. Solcherart konnten auch pulvrige Substanzen in Flüssigkeit suspendiert zum Leuchten gebracht werden. Leicht wird diese schöpferische Verbundenheit mit der Vergangenheit, wenn man diese alten, primitiven Geräte vom Standpunkt unseres modernen Wissens betrachtet. *J. M. Eder* hat sich ein Gerät gebaut, dem man die Improvisation ansah und das gestattet, den Funken in bestimmter Gasatmosphäre zur Entladung zu bringen. Es ist ein schönes Zusammentreffen, daß gerade auf diesem Kolloquium *A. Schöntag* ein Referat über „die spektrographischen Folgen bei der Variation des Entladungsgases“ hielt und durch die uns nunmehr zur Verfügung stehenden Mittel befähigt war, auch die kausalen Zusammenhänge zu klären.

So betrachtet, ist auch eine Ausstellung veralteter Geräte ansprechend; denn lebendiges Wissen bleibt immer interessant. Die Leistungen dieser Pioniere sollen aber gerade uns im „Zeitalter der Technik“ daran erinnern, daß immer der Mensch der entscheidende Faktor ist und nicht sein seelenloses Werkzeug.

* Die Verwendung von Gewichten zum Antrieb zeigt, daß auch der Erhaltung einer konstanten Drehgeschwindigkeit der Scheibe die notwendige Beachtung geschenkt wurde. Bekanntlich trägt man heute dieser schon damals erkannten Notwendigkeit durch Verwendung eigens konstruierter Synchronmotoren Rechnung.

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften.

The Society for Analytical Chemistry.

Ordinary Meeting of the Physical Methods Group.

The Forty-ninth Ordinary Meeting of the Physical Methods Group of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p. m. on Tuesday, January 18th, 1955, at the Iron and Steel Institute, 4 Grosvenor Gardens, London S. W. 1. The Chairman of the Group, Mr. A. A. Smales, B. Sc., F. R. I. C., presided.

The subject of the meeting was "*Solvent Extraction and Partition Analysis*", and the following papers were presented and discussed:

"*Solvent Extraction: Introductory Survey*", by H. M. N. H. Irving, M. A., D. Phil., F. R. I. C., L. R. A. M.

Dr. Irving said that the distribution or partition of a substance between two immiscible liquid phases lent itself to procedures for enrichment or separation, and these could be conducted by batch or continuous operation. It was convenient to classify the solvent extraction of inorganic materials under four heads, viz., (I) neutral substances that obeyed the *Nernst* partition isotherm, e. g., iodine or osmium tetroxide; (II) uncharged inner complexes of metals with chelating agents, e. g., oxine, dithizone or EDTA; (III) mineral acids, their metallic salts, and metal acido-complexes; (IV) salts or ion-pairs incorporating bulky anions or cations, e. g., tetraphenylarsonium perrhenate or pertechnetate.

The author indicated some of the difficulties encountered in the practical application and quantitative theoretical treatment of solvent extraction.

"*Laboratory Apparatus for Solvent Extraction*", by I. Wells, B. Sc., D. I. C., A. M. I. Chem. E.

Mr. Wells said that laboratory equipment for solvent extraction was used (a) to achieve separation for analytical work, and (b) to investigate and develop new types of solvent-extraction processes.

Simple separating-funnel techniques were suitable when the partition coefficients were large in favour of the solvent. When the partition coefficients were small, counter-current flow was necessary to keep to a minimum the number of operations and the volume of extract.

The author discussed the advantages and disadvantages of various types of counter-current equipment. Two types of laboratory apparatus were demonstrated.

"Fractionation of Crude Fumagillin by Distribution Methods", by R. R. Goodall, B. Sc., Ph. D., and Justus K. Landquist, B. Sc., Ph. D.

The authors said that from a strain of *Aspergillus fumigatus* Dr. C. T. Calam isolated fumagillin and a non-crystalline product which also had amoebicidal activity. The purification of this product was difficult and they submitted it to a counter-current fractionation to ascertain whether the biological activity was due to contamination with fumagillin or to the presence of a new amoebicide. Distribution in the system benzene-petrol, ethanol-water, demonstrated the presence of fumagillin and two other fractions, neither of which had amoebicidal activity.

There followed the development of distribution methods for the bulk purification of crude fumagillin. In this case advantage was taken of the acidic properties of fumagillin for separation from neutral or less acidic impurities by partition between a dilute aqueous buffer solution and a solvent only partly miscible with water. Fumagillin and accompanying impurities are decomposed in aqueous solution above p_H 10 so that operating conditions were kept below this level. For example, distribution between p_H 9 aqueous borax buffer (0.05 M) and butyl acetate effected substantial purification so that subsequently fumagillin of purity higher than 90 per cent. was isolated in good yield by a single crystallisation from acetone.

"Solvent Extraction in the Analysis of Precious Metals", by W. A. E. McBryde, M. A., Ph. D.

Dr. McBryde summarised present-day applications of solvent extraction for the analytical separation of gold and the six platinum metals. The types of compounds whose solvent extraction were discussed included halogen complexes, oxides, complexes with stannous chloride and organic complexes. The choice of method in these cases was usually governed by the environment of the metal being separated and by the subsequent operations in the over-all analysis. Another case of solvent extraction discussed by the author was that of the metals themselves from reducing fluxes into collecting buttons of lead or other metals, as, for instance, in the fire assay.

Annual General Meeting of the Scottish Section.

The Twentieth Annual General Meeting of the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry was held in Edinburgh on Wednesday, January 19th, 1955, at 12.45 p. m., under the Chairmanship of Mr. R. S. Watson, F. R. I. C.

The following were elected Officers of the Section for the forthcoming year:

Chairman: Dr. F. J. Elliott, F. R. I. C.

Vice-Chairman: Dr. Magnus Pyke, F. R. I. C.

Hon. Secretary and Treasurer: Mr. J. A. Eggleston, B. Sc., A. R. I. C., Boots Pure Drug Co. Ltd., Motherwell Street, Airdrie, Lanarkshire.

Joint Meeting.

A joint Meeting of the Western Section of the Society for Analytical Chemistry with the local sections of the Royal Institute of Chemistry, the Society of Chemical Industry and the Chemical Society was held at 7 p. m.

on Thursday, 27th January, 1955, at Bristol University, Woodland Road, Bristol.

A Lecture was given on:

"Recent Advances in the Bacteriological Examination of Water", by E. Windle Taylor, M. A., M. D., D. P. H., M. R. C. S., L. R. C. P., Barrister at Law.

Until about 75 years ago the assessment of purity of a water depended upon the chemical analysis but with the discovery of bacteria and the association of some of them as being the causative agents of disease, a more delicate test for purity became available.

The chief object of the bacteriological analysis of water is to ensure that the water is free from pathogenic bacteria by the time it passes into supply to consumers. The criterion of purity from the bacteriological standpoint has been based on the isolation of normal intestinal organisms from water. If it can be shown that a sample is free from bacteria normally present in the human or the animal intestine then it can be reasonably assumed that the water is free from any disease-producing bacteria.

Correct procedure in sampling is of absolute importance otherwise the results of laboratory investigation are worthless. The bacteriological analysis is only a part of the investigation of a water supply and the results must be interpreted in conjunction with the chemical analysis, inspection of the site and its history.

Improvements in the bacteriological examination of water have been concentrated in recent years on speeding-up the examination and the present practice for the control of water supplies is to sample more frequently, but limit the scope of the examination on each sample.

New bacteriological procedures for the isolation of coliaerogenes and other micro-organisms from water were outlined and the significance of the results were discussed.

Finally a plea was made for uniformity in analytical procedure; Report No. 71, *"The Bacteriological Examination of Water Supplies"* published by the Ministry of Health has done much towards this end. Uniformity of methods means uniformity of interpretation and leads to greater confidence in their value when the results and opinions therefrom are submitted and explained to lay persons.

Annual General Meeting of the Microchemistry Group.

The Eleventh Annual General Meeting of the Microchemistry Group of the Society for Analytical Chemistry was held at 7 p. m. on Friday, 28th January, 1955, at the School of Pharmacy, Bloomsbury Square, London W. C. 1. The Chair was taken by Dr. A. M. Ward, F. R. I. C.

The following were elected Officers of the Group for the ensuing year:

Chairman: G. F. Hodsman, B. Sc., Ph. D., A. Inst. P.

Vice-Chairman: D. F. Phillips, A. R. I. C.

Hon. Secretary: D. W. Wilson, M. Sc., F. R. I. C., Sir John Cass College, Jewry Street, Aldgate, London E. C. 3.

Hon. Treasurer: G. Ingram, A. R. I. C., Research Laboratories, Courtauld's Ltd., Lower Cookham Road, Maidenhead, Berks.

The Annual General Meeting was followed by an address by the retiring Chairman, Dr. A. M. Ward.

Ordinary Meeting of the Society.

An Ordinary Meeting of the Society for Analytical Chemistry, organised by the Microchemistry Group, was held at 7.30 p. m. on Friday, 28th January, 1955, at the School of Pharmacy, Bloomsbury Square, London W. C. 1. The President, Dr. D. W. Kent-Jones was in the Chair, and the following papers were presented and discussed:

"The Kjeldahl Method - Catalysts or Oxidants?" by A. E. Beet, B. Met., Ph. D.

For a wide range of substances, including cereals, feedingstuffs, coals and alkaloids, it has been found that an oxidising agent, viz., potassium permanganate, added gradually to the hot acid digest has several marked advantages over the usual catalysts, employed in the *Kjeldahl* method on both the semi-micro and micro scales. The conversion is very rapid and complete, the excess of oxidant serving as an indication of complete conversion, and no destruction of ammonia occurs even on prolonged boiling.

When 10 mg of tryptophan is used as the standard substance, the cause of the failure of the *Badami-Whitaker* method to yield reliable results has been traced to a deficiency of about 30 mg of permanganate. This final addition of permanganate must be made after the attainment of the char-free stage in order to convert the colourless pyridine derivative to ammonia.

Of other oxidants tested, only potassium dichromate was found to be satisfactory, but it gave no indication of endpoint. Perhydrol (30 per cent. hydrogen peroxide) was not satisfactory with coals, undecomposed gray particles always remaining, but if excess of potassium permanganate were subsequently added, correct values were obtained.

There is some evidence that the nitrogenous constituents of all coals, high-rank and low-rank, are of the same type.

"Some Applications of Micro-Chemical Analysis in Pharmaceutical Chemistry", by G. E. Foster, B. Sc., Ph. D., F. R. I. C.

The increasing use of micro-chemical methods of analysis in the field of organic chemistry during the period following World War I had an important influence on the progress of medicine and pharmacy. During the period that elapsed before World War II a complete knowledge of the chemical structures of many hormones and vitamins was attained and in some instances the products were synthesised. The use of these synthetic products in medicine to-day is undoubtedly due to micro-chemical analysis, which enabled their structures to be determined and their syntheses achieved.

The human doses of many of our most potent drugs are of the order of 1 to 5 milligrammes, and single tablets and many ampoules of injections will contain no more material. In this field the scope for micro-chemical analysis needs no emphasis, but a few applications were discussed.

The British Pharmacopoeia and other books of standards, describe micro-chemical tests for limiting the amounts of undesirable impurities in pharmaceutical products, and sensitive colour reactions are extensively used for the estimation of small quantities of some drugs, particularly alkaloids. The great sensitivity of the end-point of iodimetric titrations has led to the widespread use of such methods in micro-chemical work; some pharmaceutical applications were described.

Micro-chemistry is often of value in the solution of problems in the pharmaceutical industry. Reference was made to the study of the variation

in the filling of 1-ml ampoules of injection and of vials of insulin zinc suspension. The replacement of the air in an ampoule of injection by nitrogen before sealing is sometimes important, and micro-chemistry has been used to study the efficiency of this operation.

Pharmacy advances on many fronts, engaging the attention of experts in diverse fields, amongst which micro-chemical analysis may justly claim a place.

"The Composition of Tobacco Smoke: Some Minor Organic Constituents", by A. J. Lindsey, M. Sc., Ph. D., F. R. I. C., A. M. I. E. E.

The nature of tobacco smoke was outlined in terms of its physical properties, and a review was given of its composition. The production of smoke for experimental purposes and the determination of hydrocarbons in the neutral cyclohexane extract of smoke condensate by aluminum chromatography and ultra-violet spectrophotometry were described. The significance of the analytical results were discussed.

Annual General Meeting of the North of England Section.

The Thirtieth Annual General Meeting of the North of England Section was held at 2.15 p. m. on Saturday, 29th January, 1955, at the Engineers Club, Albert Square, Manchester. The Chairman, Mr. T. W. Lovett, F. R. I. C., presided.

The following were elected Officers of the Section for the ensuing year:

Chairman: Mr. J. R. Walmsley, A. M. C. T., F. R. I. C., Ph. C.

Vice-Chairman: Mr. A. N. Leather, B. Sc., F. R. I. C.

Hon. Secretary and Treasurer: Mr. A. Alcock, A. M. C. T., F. R. I. C., City Laboratory, 143 Regent Road, Salford 5, Lancs.

The Annual General Meeting was followed by an Ordinary Meeting at which Dr. J. Haslam, F. R. I. C., gave an address on "The Importance of Analysis in Industry."

Special Meeting of the Society.

A Special Meeting of the Society was held at 6 p. m. on Wednesday, February 2nd, 1955, in the Lecture Theatre of the Royal Institution, 21 Albemarle Street, London, W. 1. The Chair was taken by the President, Dr. D. W. Kent-Jones, F. R. I. C. The lecture theatre was completely filled by 579 members and visitors, and over 30 people had to be turned away.

A lecture, accompanied by demonstrations, was given by Professor G. Schwarzenbach, Ph. D., on "*The Complexones and their Analytical Application*".

It can be deduced theoretically that certain aminopolycarboxylic acids with nitrogen in the branching positions of the molecule and —COOH as terminal groups should have extraordinary properties as complexing agents. Indeed such substances are able to form chelates with almost any metal cation, even with lithium and sodium. Ethylenediaminetetra-acetic acid (EDTA) has the best possible structure, its anion being sexadentate and the chelate rings formed with the metal being 5-membered. The formation of complexes with EDTA can be used as a basis for titration procedures. The corresponding titration curves [$pM = \text{—log (metal-ion concentration)}$]

against the volume of complexing agent added] can be calculated theoretically. It can also be shown that there will be a sharp jump of pM at the end-point corresponding to the jump of pH during the titration of hydrogen ion by alkali. This jump can be made visible with a suitable metal indicator. The complexones can also be used to buffer metal ions and as masking agents during gravimetric analysis. New separation procedures are made possible, not only through differences in the stabilities of the various metal complexes, but also through differences in the rates of their formation and dissociation.

Annual General Meeting of the Society.

The eighty-first Annual General Meeting of the Society was held on Friday, March 4th, 1955, in the Meeting Room of the Royal Society, Burlington House, London W. 1., with the President, Dr. *D. W. Kent-Jones*, B. Sc., F. R. I. C., in the Chair. The Financial Statement and the Report of the Council for the past year were submitted and approved. The membership of the Society at the date of the meeting was 1799, an increase of 153 compared with the corresponding figure last year. During the year the Society has held five Ordinary Meetings in London (two of which were organised by the Biological Methods Group and one by the Microchemistry Group) and a Joint Meeting with the Oils and Fats Group of the Society of Chemical Industry. In addition, the Society's Sections and Groups held twenty-one meetings.

Two Special Meetings were held during the year in the Lecture Theatre of the Royal Institution in London. The first, on "The Use of Perchloric Acid in Analytical Chemistry" was devoted to a paper by Professor *Harold Burton* and Dr. *P. F. G. Praill* and a paper accompanied by numerous demonstrations by Professor *G. Frederick Smith*, who came specially from the University of Illinois to speak to the Society: the audience was over 500. At the second, Professor *G. Schwarzenbach*, of Zurich University, spoke on "The Complexones and their Analytical Applications", this lecture was illustrated with demonstrations by Dr. *H. M. N. H. Irving*. An audience of 579 filled the Lecture Theatre.

The following Officers and Members of Council were elected for the forthcoming year—President: *K. A. Williams*; Past Presidents serving on the Council: *Lewis Eynon*, *D. W. Kent-Jones*, *J. R. Nicholls* and *George Taylor*; Vice-Presidents: *C. A. Adams*, *D. C. Garratt* and *H. M. N. H. Irving*; Honorary Treasurer: *J. H. Hamence*; Honorary Secretary: *N. L. Allport*. Other Members of Council: *D. C. M. Adamson*, *C. H. R. Gentry*, *J. Haslam*, *C. L. Hinton*, *W. C. Johnson*, *A. G. J. Lipscomb*, *T. McLachlan*, *R. F. Milton*, Miss *Mamie Oliver*, *S. A. Price*, *R. E. Stuckey* and *C. Whalley*. Ex-officio Members: *J. R. Walmsley* (Chairman of the North of England Section), *F. J. Elliott* (Chairman of the Scottish Section), *H. J. Evans* (Chairman of the Western Section), *J. R. Leech* (Chairman of the Midlands Section), *G. F. Hodsman* (Chairman of the Microchemistry Group), *A. A. Smales* (Chairman of the Physical Methods Group), *L. J. Harris* (Chairman of the Biological Methods Group).

The Council appointed Dr. *R. E. Stuckey* to be Honorary Assistant Secretary of the Society.

In installing the President Elect in the Chair, Dr. *Kent-Jones* congratulated the members on their choice of one who had served the Society so well as its Honorary Secretary and in many other ways.

The new President, Dr. *K. A. Williams*, thanked Dr. *Kent-Jones* and recalled how he had first found himself concerned in the affairs of the Society some 30 years ago when he first joined *E. R. Bolton*, who was then Honorary Secretary. He then called on the retiring president to deliver his Presidential Address.

Dr. *Kent-Jones* spoke on analytical chemistry generally, with special reference to the past and possible future of the Society. He recalled that in 1928, *E. R. Bolton*, in his Presidential Address, had said that the Society was no longer small, as it then numbered 580. Whilst this was large compared with its size in 1909, when the membership was 350, and 1919, when it was 450, it was only a third of what it now was. This growth took place during and after the last war. The introduction of the three Groups dealing with methods of analysis had widened the interests of the Society by including microchemical, physical and biological approaches to the problems of analysis.

The growth of interest in the Society had been accompanied by expansion in the office; ten years ago, the Society was run almost entirely by honorary officers and voluntary workers, with only an Editor and part-time clerical assistance; indeed the Society only took an office – one room – in Idol Lane around 1946. This year would see the Society in reasonably spacious offices on the top floor of the new building acquired by the Society of Chemical Industry, to whom he expressed the thanks of the Society for co-operation and generosity. The staff now numbered twelve. Since 1948, the Society's expenditure had trebled, although the subscription had only doubled. There were now some 3000 subscribers to the Society's publications who were not members of the Society, treble the pre-war number.

The Analytical Methods Committee had been reconstructed, with new duties and a paid Secretariat. The response to the appeal to industry for funds on behalf of the Committee had been magnificent, and he found it difficult adequately to express his thanks to all the subscribers who had made it possible to put one of the principal duties of the Society on a sound financial footing.

Dr. *Kent-Jones* ended by expressing his thanks for the loyal and unstinting help given by the Honorary Treasurer, Dr. *Hamence*, and the Honorary Secretary, Dr. *Williams*, now to be President.

Anniversary Dinner.

In the evening following the Annual General Meeting, a Dinner to celebrate the eighty-first anniversary of the Society was held, by kind permission of the Prime Warden, Wardens and the Court of Assistants of the Fishmongers' Company, at Fishmongers' Hall, London Bridge. The members and guests, numbering 182, were received by the President, Dr. *D. W. Kent-Jones*, B. Sc., F. R. I. C., and Mrs. *Kent-Jones*. The President afterwards took the Chair at the Dinner.

The guests of the Society and of the President included Lord *Adrian of Cambridge*, O. M., P. R. S., Master of Trinity College, Cambridge; *J. Arthur Rank*, J. P., D. L., and the Hon. Mrs. *J. Arthur Rank*; Professor *William Wardlaw*, C. B. E., D. Sc., F. R. I. C., and Mrs. *Wardlaw*; Professor *Harold Burton*, M. Sc., Ph. D., D. Sc., F. R. I. C., and Mrs. *Burton*; *Sir William Ogg*, M. A., Ph. D., LL. D., and *Lady Ogg*; Professor *Sir Charles Dodds*, M. V. O., D. Sc., Ph. D., M. D., Hon. Sc. D., F. R. C. P., F. R. I. C., F. R. S. E.,

F. R. S., and *Lady Dodds*; *George Taylor*, O. B. E., F. R. I. C., and *Mrs. Taylor*, N. C. Wright, B. A., D. Sc., Ph. D., F. R. I. C., and *Mrs. Wright*; and *Alan Baker* and *Mrs. Baker*.

The loyal Toast was proposed by the President.

Lord Adrian of Cambridge, O. M., President of the Royal Society, proposed the toast of the Society. He said that he was uncertain whether he was proposing a toast to an infant Society, one year old, or a venerable body 81 years old. If it was an infant it had remarkable vigour, if a veteran, it was remarkably well preserved. He commented on the early work of the Society, saying that when founded in 1874 it was concerned with preventing additions to food, such as alum to bread, copper sulphate to beer and red lead as colour to cheese. Now the Society was concerned with dietary necessities, and the public was all vitamin-conscious. He recalled that 40 years ago he had worked in Cambridge in a cellar adjoining that in which *Gowland Hopkins* had performed his famous investigation into the dietary needs of rats. Food was now only one of the many interests of the Society. Analysts worked out new methods for complicated compounds, and the Society kept in touch with the march of progress in the introduction of chromatography, polarography, electrometry and rheology. When the Society of Public Analysts became the Society for Analytical Chemistry in 1953, and a separate body was founded to take over the professional interests of Public Analysts, it became a learned society in the full technical sense, and was concerned with the whole field of analytical chemistry. In his opinion analytical chemistry was one of the finest exercises in practical and academic analytical method. In coupling his toast with the name of the President, he said that he would not praise analytical chemistry too highly, as the President might very soon have other branches of chemistry to look after.

The President, *Dr. Kent-Jones*, in reply, thanked *Lord Adrian* for the able speech in which he had proposed the toast. The Society was vigorous and expanding, and was proud of the work it did for industry and the nation. It was a little venturesome. It was not so young as was suggested by its change of name, but there was no change of heart. In the last few years the Society had done many things. The appeal of the Society in regard to the Analytical Methods Committee had been a remarkable success. His two years of office had culminated in the dinner in this Hall, and he paid his respects to the Court of the Fishmongers' Company. He was very sorry that the Prime Warden had been unable to be present. He gave his personal thanks to two distinguished guests, *Lord Adrian* and *Mr. J. Arthur Rank*. That these two well-sought guests were present was a great compliment to the Society. He surrendered his office as President completely confident in the future success of the Society. *Dr. H. M. N. H. Irving*, proposing the toast of the guests, repeated the saying that the quality of a person was known by the company he kept. This might or might not be so, but it was true that the character of the Society could be told by the company of sister societies that it kept. He greeted *Lord Adrian*, always a peer among scientists, now a scientist among Peers, President of the Royal Society; *Professor Wardlaw*, President of the Chemical Society, *Professor Burton*, Honorary Treasurer of the Royal Institute of Chemistry (deputising for the President) and *Sir William Ogg*, President of the Society of Chemical Industry. Also in the company he welcomed *J. Arthur Rank*, representing the Milling Industry, *Alan Baker*, President of the Society of British Millers and *Norman Wright*, Scientific Advisor to the Ministry of Food. Finally he welcomed

the other guests of the members of the Society, and especially the ladies. The toast of the guests was coupled with the name of Mr. J. Arthur Rank.

Mr. Rank said that it was a pleasure and a privilege to reply on behalf of his fellow guests. He was aware of the great importance of chemical analysis to industrial life: it was vital to films, flour and agriculture. He thanked the Society for its hospitality and wished its success in the years to come.

The President, Dr. Kent-Jones, then invested Dr. K. A. Williams with the presidential badge and wished him success during his tenure of the office. Dr. Williams replied, thanking Dr. Kent-Jones for all he had done for the Society in the last two years, and presented him with a replica of the Society's badge to wear as Past-President.

Ordinary Meeting of the Midlands Section.

An Ordinary Meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry, was held at 6.30 p.m. on Wednesday, April 6th, 1955, at the Mason Theatre, The University, Edmund Street, Birmingham 3.

A lecture on

"The Analytical Chemistry of Niobium and Tantalum, with Particular Reference to Steel and Allied Materials", was given by B. Bagshawe, A. Met. (Brown-Firth Research Labs., Sheffield).

Mr. B. Bagshawe enumerated the chemical properties of niobium and tantalum and described their reactions of analytical importance. In particular, he gave descriptions of their precipitation from ferrous metallurgical solutions and their determination in steels and ferro-alloys. He dealt with the separation of niobium and tantalum from titanium, tungsten and so on, and from each other.

He also described the nascent-hydrogen reduction, the chromatography and the colour reactions of niobium and tantalum with thiocyanate, pyrogallol and other reagents.

Ordinary Meeting of the Scottish Section.

An Ordinary Meeting of the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 7.15 p.m. on Thursday, April 28th, 1955, in the George Hotel, Edinburgh. Dr. F. J. Elliott was in the Chair, and the following papers were presented and discussed:

"The Determination of Small Amounts of Zinc in Various Materials", by J. A. Hunter, B. Sc.

The disodium salt of ethylenediaminetetra-acetic acid has been applied to the determination of small amounts of zinc that have previously been separated from many other elements by means of an anion-exchange procedure. Solochrome black was used as indicator, but irregularities were encountered when the end-point was located visually, and the titration was therefore studied spectrophotometrically. As a result, amounts of zinc ranging from 100 μg to 5 mg, contained in about 100 ml of solution, have been determined with an accuracy of $\pm 10 \mu\text{g}$.

When lead is present, a special titration procedure is required. Interference with the titration, which is encountered from small amounts of tin, indium, gallium and uranium that have escaped separation via the anion-exchange resin, may be eliminated by solvent extraction of zinc pyridine thiocyanate before titration. This procedure also largely eliminates lead.

The method has been applied, with good precision, to the determination of zinc in 100-mg samples of a few alloys and a borosilicate glass, and would appear to be applicable to a wide range of materials containing zinc.

"The Determination of Calcium and Magnesium in Plant Material Using Disodium Ethylenediaminetetra-acetate (EDTA)", by Miss E. S. R. McCallum, B. Sc., and A. M. Smith, Ph. D., D. Sc., F. H-W. C., F. R. S. E., F. R. I. C.

The method involves two titrations, one for calcium and magnesium using Solochrome black as indicator, and the other for calcium alone using murexide as indicator.

The iron, manganese and phosphate in extracts of plant ash interfere in one or both of the titrations and must be removed. Phosphate is removed by double precipitation at p_H 3 to 4 by adding an excess of 10 per cent aqueous ferric chloride to the hydrochloric acid extract and adjusting the p_H with ammonium hydroxide and acetic acid until the solution is just acid to methyl red. The filtrate is evaporated to 150 ml, made just alkaline to methyl red, and the manganese precipitated as MnO_2 , using either ammonium persulphate or bromine water as oxidising agent. The resulting solution is made up to a known volume and aliquots are used for titration with EDTA.

Excess of ammonium chloride affects the titration for calcium, no end-point being observed with murexide, and must therefore be removed by boiling with sodium hydroxide prior to titration. For quantities of the order of 1 to 7 mg of calcium and magnesium oxides, the method gives results for synthetic solutions to within 2 per cent, the calcium tending in general to be slightly low and the magnesium slightly high. For plant materials, results compare favourably with those obtained by the conventional methods, and the recovery of magnesium is good.

The method is faster than the conventional methods, but the number of samples that can be conveniently handled simultaneously is smaller.

"The Chromatographic Separation and Determination of Alkaline Earth and Alkali Metals", by J. B. Headridge, B. Sc., and R. J. Magee, M. Sc., Ph. D.

Chromatographic investigations into the separation of the Group I and II elements of the Periodic Table have been made using a wide variety of solvent mixtures. Lithium, sodium and potassium are easily separated, but the separation of potassium, rubidium, and caesium, and of beryllium, magnesium, calcium, strontium, and barium present greater difficulties. Particular attention has been given to variation in the quantities, as it frequently happens that a solvent mixture, which separates equal amounts of the cations, fails to produce satisfactory results when the quantities are widely varied.

Butyrates, chlorides and nitrates of the elements have been used. A solvent mixture has been evolved which will separate 10 micro-moles of the group II cations into the individual constituents, in cases where the minimum amount under consideration is 0.1 micro-mole. This solvent mixture has been successfully applied to the semi-quantitative analysis of carbonate rocks and grass samples. Attempts to obtain more quantitative determinations of magnesium and the alkaline earths, separated by paper chromatography, have been made by cutting out the separated salts, treating the paper and finding the amount of each cation by titration.

The results of investigations carried out to obtain a solvent mixture that will separate all the alkali-metal cations on one strip are also presented.

Buchbesprechungen.

Handbuch der mikrochemischen Methoden. Herausgegeben von *Friedrich Hecht* und *Michael K. Zacherl*, Wien. Band I/Teil 1 (Organisch-präparative und mikroskopische Methoden) Präparative Mikromethoden in der organischen Chemie. Von *H. Lieb* und *W. Schöniger*, Graz. Mit 139 Abb. Mikroskopische Methoden. Von *L. Kofler* † und *A. Kofler*. Innsbruck. Mit 136 Abb., VI, 236 S. Wien: Springer-Verlag. 1954. Gln. S 285,—, DM 47,50, \$ 11,30, sfr. 48,60, £ 4/1/-. Bei Abnahme des gesamten Handbuches 20%ige Preisermäßigung.

Die beiden als Mikrochemiker bekannten Herausgeber wollen in dem Handbuch der mikrochemischen Methoden „in Form von Einzelbeiträgen Entwicklung und gegenwärtigen Stand der Mikrochemie wiedergeben, wobei sowohl die präparativen und physikalischen als auch die quantitativ analytischen Methoden einbezogen werden sollen“. Die qualitative Mikroanalyse wird in einem besonderen, unter der Redaktion von *A. A. Benedetti-Pichler*, New York, stehenden Band enthalten sein.

Neben dem dem Referenten vorliegenden 1. Teil des I. Bandes soll dessen 2. Teil „die biochemischen Methoden einschließlich medizinischer Verfahren“ (*Th. Leipert*, Wien) und „Lebensmittelmikrochemische Methoden“ (*F. Münchberg* und *F. Zaribnicky*, Wien) enthalten.

Der II. Band, der demnächst erscheinen soll, bringt die „radiochemischen Methoden der Mikrochemie“ (*E. Broda* und *Th. Schönfeld*, Wien), „Messung radioaktiver Strahlen in der Mikrochemie“ (*B. Karlik*, *T. Bernert* und *K. Lintner*, Wien) und die „Photographischen Methoden in der Radiochemie“ (*H. Lauda*, Wien).

Die weiteren Bände behandeln und haben zu Verfassern *F. Hecht*: „Anorganisch-analytische Methoden“, *M. K. Zacherl*: „Organisch-analytische Methoden“, *H. Hohn*, *O. Amminger* und *F. Ender*: „Polarographie“ und *M. Sobotka*: „Mikromethoden zur Bestimmung physikalisch-chemischer Konstanten“.

Da, wie aus dem Vorwort hervorgeht, die Herausgeber es „bewußt vermieden haben, die in den Rahmen dieses Handbuches aufzunehmenden Teilgebiete zu begrenzen, um die weitere Aufnahme neu entwickelter oder neuer Abschnitte im Interesse möglicher Vollständigkeit offen zu halten“, kann man erwarten, daß auch die Methoden, die heute noch nicht speziell angeführt sind, ihren Platz finden werden.

Die Herausgeber versprechen ferner, „daß auch einzelne Teilbände ohne Bezugnahme auf andere Abschnitte dem Leser hinreichenden Aufschluß

für die praktische Anwendung geben werden“ und Überschneidungen soweit als möglich vermieden werden sollen. Hoffentlich gehen auch die einzelnen Beiträge so rasch in den Druck, daß zwischen dem Literatur-Schlußtermin und dem Erscheinungsdatum des Beitrages kein zu großer Zeitraum verstreicht.

In dem Beitrag von *H. Lieb* und *W. Schöniger* (88 S.) handelt es sich einerseits um eine Einführung in die Methodik der organisch-präparativen Arbeiten mit kleinen Substanzmengen, mit dem Ziel der Reindarstellung, anderseits um die Mitteilung von Apparaturen und Methoden, die auch dem erfahrenen Chemiker Anregungen geben können. Gerade das Arbeiten mit kleinen Mengen läßt sich nicht leicht in Schablonen pressen und der Chemiker muß selbst genug experimentelles Fingerspitzengefühl mitbringen, um sich entweder eine Methodik selbst auszuarbeiten oder eine vorhandene seinen speziellen Zwecken anzupassen. Auf die Besprechung der Theorie der Verfahren ist wohl bewußt verzichtet worden, da sie entweder als bekannt vorausgesetzt oder der Leser durch Angabe der Originalliteratur darauf verwiesen wird. Diese ist leider nur bis Ende 1951 berücksichtigt.

Neben der kurzen Beschreibung der Vorrichtungen, die zum Arbeiten in der Wärme oder Kälte, unter Über- bzw. Unterdruck, zum Schütteln und Rühren Verwendung finden, kommen solche für die Filtration, die Zentrifugierung und das Trocknen zur Besprechung. Es folgen Kapitel über Extraktion, bei der das Unterkapitel über die so wichtige Gegenstromverteilung wegen der raschen Entwicklung dieses Gebietes schon etwas überholt erscheint, Dialyse und ein längeres über Umkristallisieren und Destillation. Gerade dieses Kapitel kann von großem Wert sein, denn die Schwierigkeiten dieser Methode bei kleinen Substanzmengen sind bekannt und jeder Leser wäre dankbar, wenn die Autoren neben der wertvollen Aufzählung einer großen Zahl von Apparaturen deren Brauchbarkeit auf Grund eigener Erfahrungen angegeben hätten. Es folgt noch ein kurzes Kapitel über Sublimation und über Adsorption — über die verschiedenen Arten der Chromatographie soll an anderer Stelle des Handbuches berichtet werden — und einige Tabellen über Lösungsmittel (Kp, Trocknen und Bemerkungen), Kältemischungen, Heizbäder, Extraktions- und Destillationsapparate, die helfen sollen, im Buch den geeigneten Apparat leichter zu finden. Der besprochene Artikel wird von Chemikern, die sich in die mikropräparative Technik einarbeiten wollen, dankbar begrüßt werden.

Der folgende Beitrag: „Mikroskopische Methoden“ von *Ludwig* † und *Adelheid Kofler* bringt auf 145 S. einen Übersichtsbericht über Verfahren, die vor allem bei der Untersuchung organischer Verbindungen große Bedeutung gewonnen haben.

Die Schmelzpunktsbestimmung unter dem Mikroskop ist dank der Arbeiten der beiden Verfasser heute das am meisten angewandte Verfahren. Es werden den in der Literatur beschriebenen Apparaten die Vorzüge der *Koflerschen* Apparaturen gegenübergestellt, von denen auch der Kühltisch, der Hochtemperaturblock und die Heizbank beschrieben werden. Was die letztere Apparatur angeht, deren Eignung „zur raschen Prüfung des Verhaltens organischer Substanzen beim Erhitzen“ mit Recht hervorgehoben wird, kann aber kaum zu den mikroskopischen Methoden gezählt werden; die benötigten Substanzmengen sind für eine Mikromethode zu groß.

In anderen Büchern der gleichen Verfasser wird ausführlicher, als es in dem Handbuchartikel geschieht, auf die experimentellen Einzelheiten und

Beobachtungen bei der Schmelzpunktsbestimmung und die zur Charakterisierung von organischen Stoffen von den Autoren ausgearbeiteten Methoden (Lichtbrechung, Bestimmung der eutektischen Temperatur u. a.) eingegangen. Es steht außer Zweifel, daß die von den Autoren ausgearbeitete Identifizierungstabelle, auf die im Unterabschnitt: „Arbeitsgang zur Identifizierung“ durch ein Beispiel hingewiesen wird, für die qualitative Analyse organischer Substanzen von großem Wert ist.

Jeder Organiker wird dankbar sein, wenn die Methoden zur Identifizierung und Analyse organischer Flüssigkeiten, die auf drei Seiten erwähnt werden, weiter ausgebaut werden; die Molegewichtsbestimmung unter dem Mikroskop ist dagegen schon recht gut ausgearbeitet.

199 Literaturzitate (bis 1951) ermöglichen ein tieferes Eindringen in spezielle Fragen des bisher (47 S.) in den Kapiteln I bis VI behandelten Stoffes.

In den Kapiteln VII bis X wird auf 72 S. hauptsächlich die Mikrothermoanalyse, theoretisch und praktisch, abgehandelt. Dieses vorwiegend von *Adelheid Kofler* entwickelte Verfahren bedeutet einen großen Fortschritt bei der Untersuchung organischer Stoffgemische, es gibt die Möglichkeit, die in einem System auftretenden kristallisierten Phasen wirklich zu erkennen. Nachdem die Polymorphie und Isomorphie besprochen wurden, wird ausführlich die Aufnahme von Zustandsdiagrammen vor allem mit Hilfe der „Kontaktmethode“ abgehandelt.

Von *Maria Brandstätter* stammt ein theoretisch interessanter, kurzer Abschnitt über orientierte Verwachsungen organischer Kristalle, dem ein Kapitel über neuere Ergebnisse und Kristallisationsvorgänge in Mischschmelzen und als Abschluß eine 325 Zitate umfassende Literaturzusammenstellung folgen.

Das XI. Kapitel behandelt Theorie und Methodik der optischen Kristallographie mit 54 Literaturhinweisen.

Der Artikel von *L. und A. Kofler* wird allgemeine Anerkennung finden.

Das Werk ist den Traditionen des Springer-Verlages entsprechend ausgezeichnet ausgestattet. *F. Wessely-Wien.*

L. H. Ahrens: Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicates. Mit 37 Abb., 122 S. London: Pergamon Press, 1954. £1/5/-.

In übersichtlicher und einprägsamer Weise werden die vom Autor und seinen Mitarbeitern am Massachusetts Institute of Technology entwickelten Methoden zur spektrochemischen Analyse von Mineralien und Gesteinen auf Silikatbasis dargelegt. Für die Anregung wird durchwegs der Gleichstrombogen, als besonders hochempfindliche Anregungsart der Doppelbogen empfohlen, der nicht nur eine hohe Nachweismempfindlichkeit hat, sondern auch gut reproduzierbar ist. Damit wird dieser einfach zu handhabenden Anregungsart die ihr schon lange gebührende Stellung eingeräumt. Eingehend werden die Elektrodenformen, ihre Beschickung und Behandlung in Abhängigkeit vom Analysengang erläutert.

Im Analysengang selbst wird unterschieden einerseits zwischen den in Silikaten stets vorkommenden Grundelementen (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Si) und seltenen Elementen, andererseits zwischen Elementen mit hohem Dampfdruck (Ga, Pb, Ag, Cu, Tl, In, Sn, Zn, Ge) und solchen, die nicht verdampfen (V, Ni, Co, Sc, Y, Nd, La, Sr, Ba, Mo, Ti, B). Breiten Raum nimmt die Be-

sprechung der Methoden zur Bestimmung der Alkalien (Na, K, Li, Rb, Cs) ein. Ihre gegenseitige Beeinflussung, bzw. ihr Einfluß auf die Erfassung der anderen Elemente wird ausführlich diskutiert.

Besonderes Augenmerk wird der Anwendung von „internal standards“ zur quantitativen Bestimmung der Elemente der einzelnen Gruppen gewidmet. Neben zwei eingehend analysierten natürlichen Standards — einem Granit und einem Diabas — werden für jede Elementgruppe eine Reihe von synthetischen Standards, bzw. die dafür geeigneten Elemente angegeben. Ein eigenes Kapitel ist der Bestimmung des Fluors mit Hilfe der Bande des CaF_2 bei 5291 Å vorbehalten. Insgesamt wurden für 35 in Silikaten vorkommende Elemente die Bedingungen zur spektrochemischen Erfassung in Konzentrationsbereichen von einigen Prozenten bis μg gegeben. Der Analysenfehler bei spektrochemischen Untersuchungen und seine statistische Auswertung wird eingehend behandelt.

Da sich heute jeder Analytiker in irgendeiner Form mit spektroskopischen Methoden befassen muß, sind Darstellungen wie die vorliegende wegen der Fülle des Gebotenen und der übersichtlichen Anordnung besonders zu begrüßen.

F. X. Mayer-Wien.

E. Beerstecher, jr.: Petroleum Microbiology. An Introduction to Microbiological Petroleum Engineering. Mit 71 Abb., XV, 375 S. Houston-New York: Elsevier Press, Inc. 1954. DM 35,—.

Bakterienwachstum ist beobachtet bis zu Wassertiefen von 10462 m, bei Temperaturen von 0° bis 85°, bei Drucken bis zu 12000 at; erhöhter Druck steigert die Temperaturtoleranz, erhöhte Temperatur die Drucktoleranz, jeweils an deren oberen Grenzen. Der Bakteriengehalt nimmt von der Oberfläche ins Innere der Gesteine rapid ab, bleibt aber manchmal auf einem niederen Wert weiterhin konstant. Viele in der Erdtiefe frisch und steril entnommene Proben von Gesteinen und Erdölen haben sich als steril erwiesen, andere, besonders Kohle, Erdöl und Erdölwasser, haben oft auch in großen Tiefen Gehalte an lebenden Bakterien. Diese Bakterien erweisen sich als an ihr Milieu angepaßt, gehören aber mit einer einzigen Ausnahme zu auch an der Oberfläche bekannten Formen. Mikrospiren und Purpurbakterien sind in Öl und Ölwässern häufig, letztere färben manche Ölwässer (Surachani) rosa. Sulfatreduzierende Bakterien dürften für die Sulfatarmut der Erdölwässer und für die Bildung sedimentärer Schwefellagerstätten verantwortlich sein. Thigmotaktische Bakterien vermögen Ölfilme von Gesteinsoberflächen zu verdrängen; der Versuch praktischer Anwendung hat zu widersprechenden Resultaten geführt. Lipoklastische Anaerobier können lange KW-Ketten spalten. Eine sehr wesentliche Beteiligung der Bakterien bei der Bildung und Umbildung des Erdöls und seiner Lagerstätten scheint erwiesen.

Gasförmige KW, die aus Öllagerstätten entweichen, sollen durch ihre Einwirkung auf Bakterien oder ihre Veränderung durch Bakterien eine Hilfe bei der Aufsuchung von Öllagerstätten bieten. Die Resultate sind bisher nicht überzeugend. Schwierigkeiten liegen in der Wahrscheinlichkeit seitlicher Verschleppung aufsteigender Gase entsprechend der Wegsamkeit, in der Frage, ob aus tiefen Schichten überhaupt nachweisbare Mengen an die Oberfläche gelangen (und vor allem in der Tatsache, daß auch in Kohlen und frischabgelagerten organischen Substanzen nicht nur Methan, sondern auch höhere KW entstehen. Ref.).

Organische Beimengungen der Spülung in Bohrungen werden durch Bakterien zersetzt. Beim Auswaschen des Öles aus den Sandschichten der Lagerstätten verursachen eingeschleppte Bakterien eine Abnahme der Permeabilität. Sulfatreduzierende Bakterien greifen Rohre usw. an.

Ein gutes Schriftenverzeichnis (auch der außeramerikanischen Literatur) und ein Fachwörterverzeichnis beschließen das interessante Buch.

K. Krejci-Graf-Frankfurt-Main.

Karl A. Hofmann: Anorganische Chemie. 15., neubearbeitete Aufl. Herausgegeben von *Ulrich Hofmann* und *Walter Rüdorff*. Mit 116 Abb. und 5 Spektraltafeln. XI, 870 S. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn. 1955. Ln. DM 25,—.

Daß sich innerhalb von vier Jahren eine weitere Auflage des seit dreißig Jahren bekannten Buches als nötig erwies, zeigt, daß es sich unveränderter Wertschätzung erfreut. Umfang und Gestaltung haben keinerlei Veränderung erfahren, hingegen wurde das Werk durch Beibringung neuen Tatsachenmaterials und Einfügung von Ergänzungen auf den neuesten Stand gebracht.

Wie schon bei Rezension der 14. Auflage hervorgehoben, ist der Charakter dieses Lehrbuches vor allem durch die Beschreibung der Elemente und ihrer anorganischen Verbindungen sowie durch das reiche experimentelle Material gekennzeichnet. Dabei ist aber selbstverständlich ohne ein gewisses Minimum an physikalisch-chemischen Grundbegriffen nicht auszukommen. Hierbei zu entscheiden, was unerlässlich ist und was dem Studierenden aus Lehrbüchern der physikalischen Chemie sich anzueignen überlassen bleiben soll, ist eine Frage, deren Beantwortung weitgehend der individuellen Didaktik anheimgestellt bleiben wird. Ohne Zweifel sind die Herausgeber bemüht, die Erklärung des chemischen Verhaltens bei den von ihnen beschriebenen Reaktionen mit den einfachsten Mitteln zu bieten und damit vor allem dem Anfänger das Studium möglichst zu erleichtern.

Es ist zu erwarten, daß auch dieser Umstand neben den früher hervorgehobenen Vorzügen weiterhin zur Verbreitung des Buches beiträgt, das mit Recht zum klassischen Bestand der anorganisch-chemischen Literatur gezählt wird.

M. K. Zacherl-Wien.

Lettré-Inhoffen-Tschesche: Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe. Zweite, stark veränderte und erweiterte Auflage. Zwei Bände. Erster Band. Bearbeitet von Prof. Dr. H. Lettré und Prof. Dr. R. Tschesche. Unter Mitwirkung von Dozent Dr. H. Fernholz. Mit 4 Abb., VIII, 455 S. Stuttgart: F. Enke. 1954. Geh. DM 77,50, geb. DM 81,50. Für Abonnenten der Sammlung: geh. DM 74,—, geb. DM 77,50.

Von den zwei vorgesehenen Bänden ist der erste Ende 1954 erschienen und umfaßt 445 S. Er wurde von Prof. Dr. H. Lettré und Prof. Dr. R. Tschesche unter Mitwirkung von Dozent Dr. H. Fernholz bearbeitet. Die gesamte Fachwelt wird das Wiedererscheinen des Werkes dankbar begrüßen, sind doch seit der ersten Auflage 1936 auf dem fraglichen Gebiet die größten Fortschritte gemacht worden, die nur den Spezialisten überblickbar waren.

Im vorliegenden Band werden die Sterine und Gallensäuren (168 S.), das Vitamin D und Bestrahlungsprodukte antirachitischer Provitamine (79 S.) von Lettré, die neutralen Saponine (38 S.), Herzgifte (144 S.) von Tschesche, die Sterinalkaloide (39 S.) von Fernholz bearbeitet.

Im allgemeinen ist die Darstellungsweise des Stoffes die gleiche wie in der ersten Auflage geblieben. Die Namen der Autoren mit ihren großen Erfahrungen auf dem Gebiet sind die besten Bürgen für die hohe Qualität der Darstellung. Die Literatur des ersten Bandes wurde mit Ende 1953 abgeschlossen mit Ausnahme des Kapitels über Herzgifte, in dem sie bis März 1954 Berücksichtigung fand.

Im zweiten Band, der von *H. H. Inhoffen* herausgegeben und hoffentlich bald erscheinen wird, sollen Keimdrüsenhormone, Aromatisierung von Sterinen, Nebennierenrinden-Hormone, die 11-Oxy- und 11-Ketosteroide, Beziehungen zwischen Sterinen und Triterpenen, die Konformationsanalyse und die UR- und IV-Spektren behandelt werden.

Mit dem Erscheinen dieses Bandes wird man wieder im Besitze eines Standardwerkes sein, das einen sicheren Führer durch das reizvolle, aber schwer begehbbare Gebiet der Steroide darstellt.

F. Wessely-Wien.

Alexander N. Winchell: The Optical Properties of Organic Compounds.

2nd Ed., enlarged and completely revised. 153 Figures, XVIII, 487 p. New York: Academic Press Inc. 1954. Geb. \$ 12,—.

The new edition contains a compilation of available optical properties of more than 2500 organic and organometallic materials. This represents the addition of about 900 more substances to those included in the first edition. With few exceptions, compounds are grouped according to the classification followed in the 4th edition of *Beilstein's* "Handbuch der organischen Chemie".

The main section of the book lists all organic compounds on which there is sufficient data on optical properties to permit identification by optical methods. Emphasis is placed on refractive indexes as the principal constants. In most cases, several other properties and constants are given, including optic axial angle, optical character, melting point, and crystal habit characteristics. A number of compounds for which constants are incomplete are listed alphabetically in tables. One of the important additions to the new edition is a pair of diagrams which classify about 2000 compounds. One groups them according to refractive index, birefringence, and optic sign. The other gives a plot of optic axial angle versus refractive index.

The book gives a thorough compilation of optical crystallographic data from the viewpoint of the crystallographer. The reader is encouraged to depend on refractive index measurements for compound identifications. Unfortunately, there is some question about the reliability of some of the literature data. A significant portion was obtained by the trial and error method in which the highest index found was assumed to be N_Z or N_0 for biaxial or uniaxial crystals, respectively. In similar fashion, the lowest observed index often was assumed to be N_X or N_E . The author recommends the use of extinction directions as aids in determining indexes. This approach usually is satisfactory. However, he should have mentioned also the absolute method, that of the use of interference figures in assigning refractive index directions. Because of the variety of techniques which have been used in determining indexes, the author, where possible, should have noted the method by which they were measured. This information would be of considerable value to the reader.

In the opinion of this reviewer, more emphasis should have been placed on optic axial angle and optical sign. These properties usually are easily

measured and often serve to identify substances without the need for resorting to the more time-consuming refractive index measurements.

With little extra effort, the author could have made this book considerably more valuable to the microscopist interested in identifying organic compounds. This could have been accomplished by including a few additional tables listing useful derivatives and their constants. For example, the 3,5-dinitrobenzoates are suitable as derivatives for the identification of many alcohols. The reader is unable to locate this information conveniently either in the main section of the book or in the index.

The book is an important contribution to the increasingly useful field of optical crystallography. It should be in the library of all groups interested in the identification of organic compounds.

J. Mitchell, Jr., -Wilmington, Delaware, USA.